Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 87
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention: **Sciences**

par

MAURICE WINTERER
Ingénieur-Chimiste I. C. S.
Licencié ès-Sciences

I^re^ Thèse:

Contribution à l'étude de la décomposition pyrogénée des chlorates, perchlorates et bromates alcalins et alcalinoterreux

II^me^ Thèse:

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 11 Juillet 1931 devant la Commission d'examen:

MM. L. HACKSPILL, Président
R. ROMANN, A. P. ROLLET } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 87
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : **Sciences**

par

MAURICE WINTERER
Ingénieur-Chimiste I. C. S.
Licencié ès-Sciences

I^re^ Thèse :

Contribution à l'étude de la décomposition pyrogénée des chlorates, perchlorates et bromates alcalins et alcalinoterreux

II^me^ Thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 11 Juillet 1931 devant la Commission d'examen :

MM. L. HACKSPILL, Président
R. ROMANN, A. P. ROLLET } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen . . . . . E. ROTHÉ, Professeur de Physique du Globe
Doyens honoraires . . . E. BATAILLON - P. TH. MULLER
Professeurs honoraires H. VILLAT - GIGNOUX - FRECHET - GAULT - FRIEDEL

Professeurs :

G. VALIRON	Analyse supérieure
P. WEISS	Physique générale
H. OLLIVIER	Physique générale
L. HACKSPILL	Chimie minérale
E. TOPSENT	Zoologie et Anatomie comparée
C. HOUARD	Botanique
E. TERROINE	Physiologie générale
J. de LAPPARENT	Minéralogie et Pétrographie
E. CHATTON	Biologie générale
R. THIRY	Mécanique
G. CERF	Calcul différentiel et intégral
G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie
G. RIBAUD	Physique expérimentale
P. FLAMANT	Mathématiques générales
E. CORNEC	Chimie générale
M. FAILLEBIN	Chimie organique
P. de BEAUCHAMP	Biologie générale
L. BOUNOURE	Zoologie
G. FOEX	Physique générale
H. CHERMEZON	Botanique
G. REMPP	Physique du Globe
R. ROMANN	Chimie physique et électro-chimie
J. LACOSTE	Physique du Globe
H. MILLOUX	Mathématiques
N.	Astronomie

Chargés de Cours et Maîtres de Conférences :

CH. STÆHLING	Chimie appliquée
G. HUGEL	Chimie du Pétrole
H. WEISS	Physico Chimie du Pétrole
A. ROUSSEL	Mathématiques générales
P. SOLEILLET	Physique mathématique
R. BONNET	Physique et chimie biologiques
G. MIGNONAC	Chimie appliquée
N.	Minéralogie
N.	Botanique

Secrétaire : G. CUVIER.

R.UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES PARENTS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548012_0010

A Monsieur le Professeur
Louis HACKSPILL

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DECOMPOSITION PYROGENEE DES CHLORATES, PERCHLORATES ET BROMATES ALCALINS ET ALCALINOTERREUX

Sous l'action de la chaleur les chlorates se décomposent en chlorures avec mise en liberté d'oxygène.

Cette réaction se fait en général en deux temps. Il y a d'abord formation de perchlorate et de chlorure; en même temps de l'oxygène est mis en liberté; puis, à une température plus élevée, le perchlorate se décompose en chlorure et oxygène.

Cette décomposition pyrogénée des chlorates a fait l'objet de nombreuses études et beaucoup de formules ont été proposées. Dans toutes, l'étape intermédiaire (formation du perchlorate) est mise en évidence.

Par analogie avec ce qui se passe pour les chlorates, la décomposition des bromates devrait se faire avec formation intermédiaire de perbromate. Or, la lecture des travaux relatifs à l'acide perbromique et aux perbromates montre:

1° qu'aucun de ces composés n'a été préparé à l'état pur;

2° que leur existence même n'est pas nettement établie.

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier l'action de la chaleur sur les bromates alcalins et alcalinoterreux à l'aide d'une technique permettant une observation tout à fait continue de la décomposition. Afin d'établir une comparaison entre la décomposition des bromates et chlorates, nous avons été amené à étudier les chlorates et les perchlorates.

Les sels que nous avons traités au cours de ce travail cristallisent avec un certain nombre de molécules d'eau. Nous avons été amené tout naturellement à étudier leur déshydratation.

Notre travail se divise donc en trois parties :

1° Etude de la décomposition pyrogénée des chlorates et des perchlorates;

2° Etude de la décomposition pyrogénée des bromates;

3° Etude de la déshydratation de quelques chlorates, perchlorates et bromates.

Nous tenons à remercier M. Louis Hackspill, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire. C'est lui qui nous a donné l'idée de ce travail. Ses conseils et ses encouragements nous ont été d'un bien précieux secours.

Nous adressons également à M. le Doyen Rothé l'expression de nos vifs remerciements. En nous nommant Assistant à l'Institut de Chimie il a largement facilité nos études, tout en permettant de nous développer dans la pratique de la Chimie Analytique.

Nos remerciements vont aussi à la Fondation Ed. de Rotschild qui a mis à notre disposition des appareils permettant l'exécution de notre travail.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le principe de la méthode utilisée consiste à chauffer le sel à étudier en vase clos et vide d'air et à enregistrer photographiquement la variation de pression due au dégagement gazeux produit dans la décomposition.

L'appareil est analogue à celui employé par MM. Hackspill et Stempfel (1).

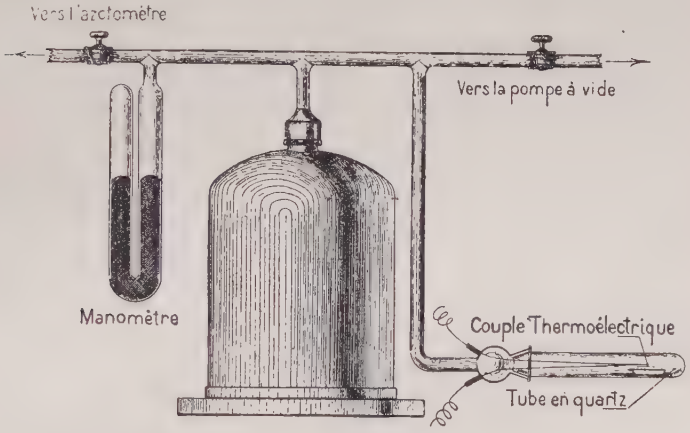

Fig. 1. —

Un tube de chauffe en quartz communique avec une cloche de verre, d'une contenance de 9 litres, appliquée sur une plaque de verre au moyen d'un rôdage.*) L'appareil comporte en outre un manomètre et une trompe à vapeur de mercure. Un azotomètre, fermé par un robinet, permet la détermination du volume total de l'appareil, canalisations et tube de quartz compris. L'erreur commise sur cette mesure est inférieure à 2.10^{-3}; le volume total de l'appareil est de 9300 cm^3. Le vide, d'abord réalisé à l'aide d'une pompe à huile, puis d'une trompe à vapeur de mercure Dunoyer, est de l'ordre de 10^{-3} mm.

*) La cloche peut, bien entendu, être remplacée par un ballon ou tout autre appareil d'un volume suffisamment grand.

Le rapport entre le volume de l'appareil et le poids de la substance mise en oeuvre est calculé de telle façon que la pression finale ne dépasse pas quelques mm. de mercure. On peut admettre à 10^{-4} près que l'on travaille dans un volume constant en dépit du déplacement du niveau du mercure dans le manomètre.

L'augmentation de pression due à la dilatation du gaz contenu dans la partie chauffée est minime et l'erreur commise est toujours inférieure à 3.10^{-3}. Ainsi, pour une température de 546°, en prenant comme volume de la partie chauffée V = 30 cm³, nous avons :

$$\text{Vol. à } 546° = 30 \left(1 + \frac{546}{273}\right) = 90 \text{ cm}^3.$$

60 cm³ de gaz à 546° sortiront de la région chaude de l'appareil, c'est-à-dire 20 cm³ à la température ordinaire. L'augmentation de pression due à la dilatation sera de : $\frac{20}{9300}$ L'erreur commise est finalement de 2.10^{-3}.

Comme nous travaillons en vase clos, une variation de température extérieure pourrait entraîner une variation de la pression intérieure; cependant une variation de température de 3° pour la pression finale de 10 mm. se traduit comme le montre le calcul, par une erreur de 10^{-2}. Cette erreur peut d'ailleurs être éliminée en tenant compte de la température ambiante.

Le chauffage du tube se fait à l'aide d'un four électrique constitué par un bloc d'aluminium autour duquel est enroulé un fil de nichrome de 1 mm. isolé thermiquement et électriquement par de l'amiante. Pour des températures supérieures à 550° on utilise alors un four constitué par un tube de porcelaine sur lequel est enroulé la résistance chauffante. Afin d'avoir une température sensiblement uniforme à l'intérieur du four, les spires du four sont plus serrées aux extrémités du four qu'au milieu.

Les pressions à l'intérieur de l'appareil sont mesurées, sur un manomètre à mercure, à l'aide d'un cathétomètre permettant d'évaluer à 2.10^{-3} mm.

Afin d'avoir une observation parfaitement continue, un enregistrement photographique des pressions et des températures est réalisé.

Dispositif enregistreur

Le dispositif suivant dont le principe est connu depuis longtemps (2, 3) a été utilisé pour enregistrer les variations de pression.

Dans la branche fermée d'un manomètre à mercure est tendu un fil de platine de $\frac{25}{1000}$ de mm. Ce fil est parcouru par un courant fourni par un accumulateur de 2 volts. La partie émergeante du fil constitue une résistance. Lorsque la pression augmente à l'intérieur de l'appareil le mercure

Fig. 2. — *Manomètre enregistreur*

monte dans la branche fermée du manomètre, créant ainsi une variation de résistance du circuit par suite du raccourcissement de la partie nue du fil.

La résistivité du platine étant très voisine de 10^{-5} ohm/cm., le calcul montre que la résistance du fil de platine est d'environ 2 ohms par cm. La résistance totale du circuit étant de 50 ohms et la d.d.p. aux extrémités du circuit étant de 2 volts, le courant a pour valeur 40 milliampères. Une augmentation de pression de 1 mm. à l'intérieur de l'appareil entraînera une diminution de résistance de 0,2 ohm. Cette diminution est facilement mesu-

rable à l'aide d'un galvanomètre à cadre mobile. Au cours de nos essais une augmentation de pression de 1 mm. se traduisait par un déplacement du spot de 20 mm.

Nous avons aussi utilisé pour la construction de manomètres enregistreurs un fil de tungstène de même diamètre, ce qui nous a permis la construction d'appareil en Pyrex.

Le montage électrique est le suivant :

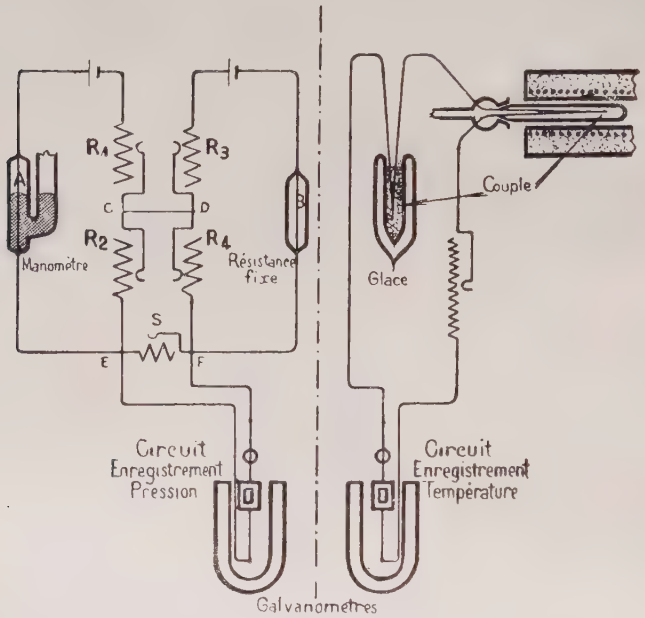

Fig. 3. — *Montage électrique*

Deux circuits mis en opposition sont alimentés par un accumulateur de 2 volts. Un pont est placé entre les deux circuits. Un galvanomètre forme un troisième circuit parcouru uniquement par les variations de courant. Le manomètre enregistreur est placé dans l'un des circuits tandis que dans l'autre se trouve une résistance fixe constituée par un fil de platine tendu dans le vide. Cette résistance est placée à côté du manomètre dans une cage de verre. Les résistances R_1, R_2, R_3, R_4, sont des résistances fixes en constantan. Une résistance variable S également en constantan permet de faire varier rapidement la sensibilité de l'appareil.

Afin de mesurer la température de la substance aussi exactement que possible, un couple thermoélectrique est

placé à l'intérieur même du tube de chauffe à proximité immédiate de la substance. Ce couple est introduit dans l'appareil, au delà du tube de chauffe, par deux petits tubes fermés à la piscéine. Il est mis en opposition avec un couple de même nature plongeant dans la glace.

L'appareil enregistreur utilisé dans nos essais est un galvanomètre double système Rengade.

Le circuit « enregistrement pression » est relié à l'un des galvanomètres, tandis que l'autre est en communication avec le couple. L'appareil nous donne ainsi, en fonction du temps, la variation de la pression et celle de la température.

En fin d'opération, le couple est étalonné en utilisant les points d'ébullition de l'eau et du naphtalène. La force électromotrice du couple est une fonction linéaire de la température; ces points suffisent donc pour permettre la détermination de la température à chaque instant de la décomposition indiquée par la pression.

Les figures 4 et 5, fidèles reproductions d'enregistrements obtenus à l'aide de cet appareil, montrent l'aspect que présentent les courbes.

La figure 4 est relative à la décomposition du chlorate de potassium. La courbe TT' traduit en fonction du temps

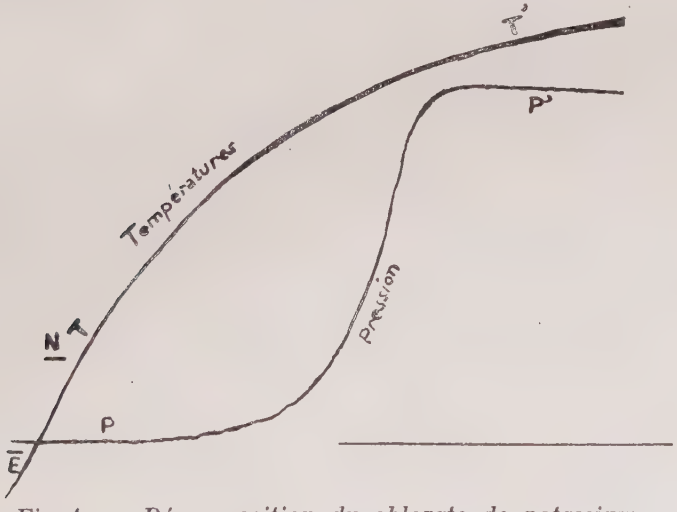

Fig 4. — *Décomposition du chlorate de potassium*

la variation de la température de la substance, tandis que la courbe PP' montre l'augmentation de pression. Les

droites E et N sont les déviations que subit le galvanomètre lorsque le couple est introduit dans la vapeur d'eau et dans la vapeur de naphtalène et servent à l'étalonnage de la courbe des températures.

La figure 5 se rapporte au perchlorate de lithium. La courbe traduisant la variation de pression comprend deux

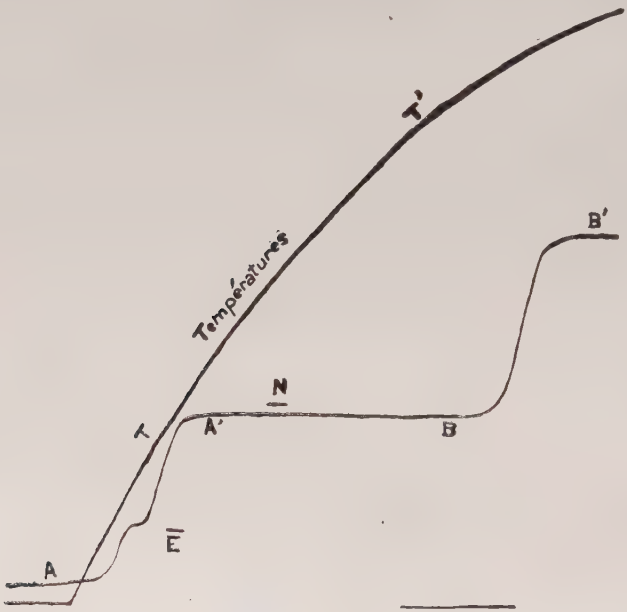

Fig. 5. — *Perchlorate de lithium, déshydratation et décomposition*

branches séparées par un palier. La branche AA' indique la déshydratation du perchlorate et BB' la décomposition.

Toutes les courbes que nous avons obtenues par enregistrement ont été transformées de façon à avoir directement la variation de pression en fonction de la température.

Ce montage nous permet d'éliminer l'erreur personnelle de l'expérimentateur et d'avoir une observation continue de la variation de pression. Dans ces conditions les moindres discontinuités d'un phénomène qui peuvent facilement échapper à un observateur, sont fidèlement reproduites.

C'est ce même appareil qui nous a servi, en collaboration avec M. Andrès (4), dans l'étude de la déshydratation des borates alcalins.

PREMIERE PARTIE

DECOMPOSITION PYROGENEE DES CHLORATES ET DES PERCHLORATES

CHAPITRE I^er^

CHLORATES ET PERCHLORATES ALCALINS

Quoique l'existence du chlorate de potassium ait déjà été signalée en 1788 par Berthollet (5), la décomposition de ce sel n'a été étudiée que beaucoup plus tard.

Sérullas (6) étudia l'action de la chaleur sur le chlorate et montra la formation de perchlorate de potassium. En chauffant du chlorate fondu jusqu'à ce que la masse s'épaississe, il obtient ainsi 44 % de perchlorate. Il mit également en évidence la décomposition du perchlorate à une température supérieure. Liebig (7) prépara également du perchlorate de potassium en chauffant le chlorate jusqu'à ce que 100 gr. de sel aient mis en liberté 13,5 litres d'oxygène. Il obtint ainsi 45 % de perchlorate. Millon (8) parvint à augmenter le rendement en perchlorate et obtint 50 à 53 % de ce sel. Cet auteur considérait ClO_3K comme une combinaison de ClO_4K et de ClO_2K; sous l'action de la chaleur ClO_2K devait se décomposer en chlorure et oxygène.

Selon Marignac (9) la décomposition du chlorate se fait en deux temps; dans une première période de la réaction, correspondant à la perte de 4,5 % d'oxygène, la quantité de perchlorate formé atteint 65 %. Le départ d'oxygène augmente dans une deuxième phase de la décomposition, tandis que tout le chlorate disparaît sans que la quantité de perchlorate se décompose. En présence d'une grande quantité de chlorure ou de perchlorate, le rendement de la décomposition pyrogénée du chlorate serait moindre. La première

partie de la réaction se traduit, selon Marignac, par l'équation :

$$3ClO_3K = 2ClO_4K + ClK + \tfrac{1}{2}O_2$$

Stas (10) obtient un rendement en perchlorate de 60 %, par décomposition de chlorate de potassium dans une cornue de platine poli. Selon Teed (11) la décomposition du chlorate s'écrit :

$$20ClO_3K = 14ClO_4K + 8ClK + 5O_2$$

et

$$10ClO_3K = 6ClO_4K + 4ClK + 3O_2.$$

Lorsque la décomposition fournit une quantité d'oxygène inférieure à 5 %, la réaction a lieu, selon Percy, F. Frankland et John Dingwald (12), d'après la réaction:

$$8ClO_3K = 5ClO_4K + 3ClK + 2O_2.$$

A la température de fusion du soufre, la décomposition du chlorate s'écrit :

$$10ClO_3K = 6ClO_4K + 4ClK + 3O_2.$$

En présence de poudre de verre on obtient :

$$2ClO_3K = ClO_4K + ClK + O_2.$$

Selon Scobai (13), le chlorate se décompose aux environs de 395° suivant deux réactions dont voici la principale:

$$4ClO_3K = ClK + 3ClO_4K.$$

Blau et Weigang obtiennent un rendement de 56 à 59 % en perchlorate par chauffage du chlorate à 510° (14).

C. Otto et Fry montrent également que la décomposition se fait suivant deux réactions indépendantes (15). Ces réactions sont les mêmes que celles de Scobai.

La décomposition du chlorate de sodium a été étudiée par Schoessing (16) qui a montré que le rendement en perchlorate est moins grand que pour le chlorate de potassium.

Selon Scobai (19) la décomposition se ferait d'une façon analogue à celle du chlorate de potassium.

A 270° le chlorate de lithium se transforme en perchlorate et chlorure de lithium. Le perchlorate se décompose ensuite à une température supérieure (Potilizin) (17).

Les perchlorates formés se décomposent sous l'action de la chaleur.

Plusieurs hypothèses ont été émises. Selon Stadion (18), le perchlorate de potassium se décompose en chlorure et en oxygène. Millon (8) considère que sous l'action de la chaleur il se forme du chlorate. Teed (11), Frankland et Dingwald (12), Scobai (13), émettent la même hypothèse. Selon Marignac la décomposition se ferait sans formation de chlorate, suivant la réaction :

$$ClO_4K = ClK + 2O_2.$$

Le perchlorate de sodium se décomposerait, suivant Scobai (13), en chlorate, chlorure et oxygène. La décomposition est lente à la température de fusion du soufre (Richards et Willard) (19). Selon Mathers et Aldred (20), le perchlorate de sodium n'est pas aussi stable que le perchlorate de potassium.

§ 1. — Chlorate et perchlorate de potassium

A. — *Chlorate de potassium*

Malgré l'importance des travaux relatifs à la décomposition du chlorate de potassium, la question est loin d'être élucidée. Nous venons de voir que les auteurs sont loin d'être d'accord sur la réaction de transformation du chlorate en perchlorate. Il nous a semblé que l'étude du dégagement d'oxygène libéré dans cette décomposition, permettrait de pénétrer plus à fond le mécanisme de la réaction.

Le chlorate à étudier est introduit dans un petit tube de Pyrex de 4 à 5 cm. de long. Avant l'emploi, ce tube a été traité plusieurs fois par du chlorate fondu et ensuite lavé. Ce tube est introduit dans un second tube de diamètre plus grand et bouché par un tampon d'amiante. Le tout est disposé dans le tube de chauffe en quartz. Dans ces conditions on évite toute projection du sel hors de la partie chauffée. Toute la substance se trouve soumise à la même température.

On fait le vide dans l'appareil (10^{-3} mm. de mercure), puis on commence à chauffer le tube.

De nombreux essais faits dans de telles conditions ont montré que la décomposition du chlorate se fait suivant la courbe de la figure 6.

Le chlorate ne subit aucune décomposition jusqu'à 340° environ. Au-dessus de cette température il se produit un léger dégagement d'oxygène qui croît avec la température. A 384°

le volume d'oxygène dégagé est de 2,5 % du volume final. A 518° il est de 13 %.

A partir de cette température, la vitesse de décomposition croît et tend vers une valeur limite. Puis la décomposition ralentit légèrement, la courbe présente un point

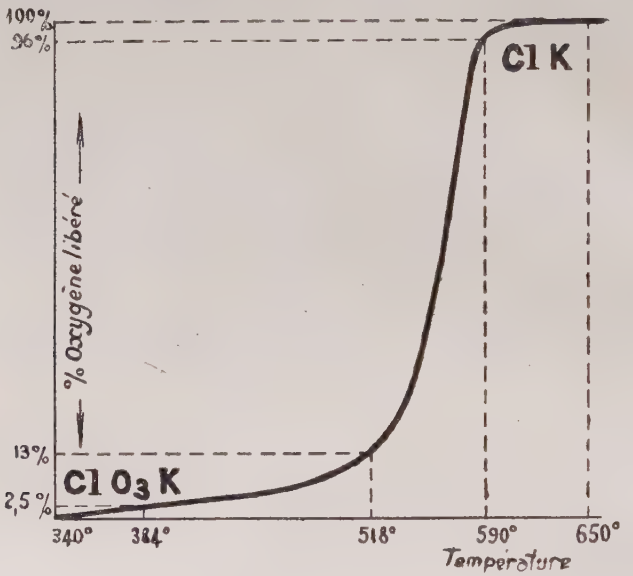

Fig. 6. — *Décomposition du chlorate de potassium*

d'inflexion. A 590° environ l'oxygène libéré est déjà de 96 %. A partir de cette température et jusqu'à 650°, le sel va perdre lentement l'oxygène restant. Au-dessus de 650° il ne reste plus que du chlorure de potassium et la pression finale obtenue dans l'appareil est voisine de 10 mm. de mercure.

L'analyse montre qu'aucune trace de chlore n'a été mise en liberté dans la décomposition.

Afin de vérifier qu'une telle allure de la courbe n'est pas fonction de la vitesse de chauffe de la substance, nous avons répété nos essais en variant cette vitesse entre les limites de 50° à 150° par heure. Toutes les courbes obtenues sont restées identiques à celle de la figure 6.

Nous avons également fait des essais en enfermant la substance dans de petits tubes de porcelaine et de quartz. Les courbes obtenues montrent que la décomposition se fait

de la même façon. Des expériences faites en utilisant des nacelles d'argent semblent indiquer que ce métal joue un rôle catalytique dans la décomposition du chlorate.

B. — *Perchlorate de potassium*

Nous avons ensuite étudié la décomposition pyrogénée du perchlorate de potassium. La courbe montre qu'une période d'induction s'étendant entre 515° et 577° précède un départ d'oxygène plus rapide. A 630° le dégagement gazeux est terminé.

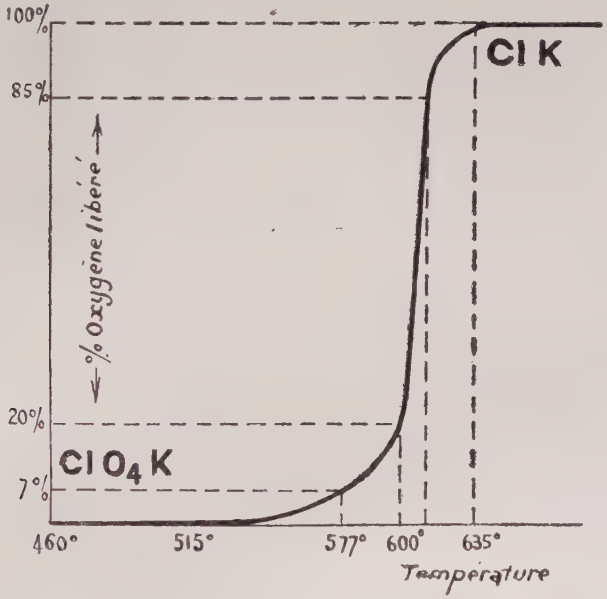

Fig. 7. — *Décomposition du perchlorate de potassium*

La courbe de décomposition du chlorate de potassium ne présentant aucun palier, on pourrait conclure qu'au cours de la décomposition il ne se forme pas du tout de perchlorate. Déjà Hoffmann, Quoos et Scheider (21) remarquèrent que, chauffé dans le vide, le chlorate de magnésium ne donnait que des traces de perchlorate.

La courbe de décomposition du chlorate ne présente aucune particularité, on peut se demander alors si en chauffant un mélange de chlorate et de perchlorate de potassium,

la courbe obtenue ne présentera pas quelque anomalie montrant la coexistence des deux composés.

C. — *Mélange de chlorate et de perchlorate de potassium*

Nous avons été ainsi amené à étudier la décomposition de mélanges en proportions variables de chlorate et de perchlorate de potassium. Le dégagement d'oxygène se fait suivant la courbe de la figure 8.

Cette courbe est tout à fait analogue à celle obtenue en décomposant du chlorate de potassium.

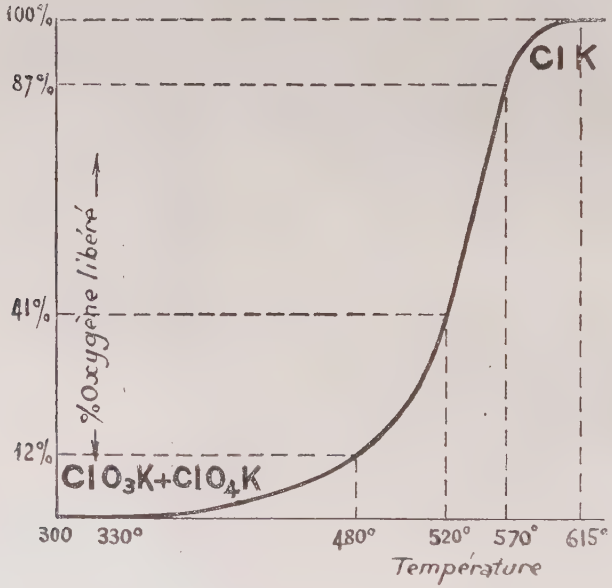

Fig. 8. — *Mélange de chlorate et de perchlorate de potassium*

Il n'est donc pas possible de conclure s'il y a formation de perchlorate quand on chauffe du chlorate de potassium sous une pression d'oxygène inférieure au cm. de mercure.

D. — *Enregistrement sous pression*

L'idée d'étudier la décomposition du chlorate de potassium non plus dans le vide, mais au voisinage de la pression atmosphérique, nous a amené à modifier sensiblement le manomètre enregistreur.

La branche fermée du manomètre primitif communique à un manomètre à air libre. A côté de celui-ci et communiquant avec lui est placé un tube T de même diamètre contenant un fil de platine qui constitue une résistance fixe. La canalisation qui relie le manomètre enregistreur Me au manomètre à air libre Ma est reliée au reste de l'appareil

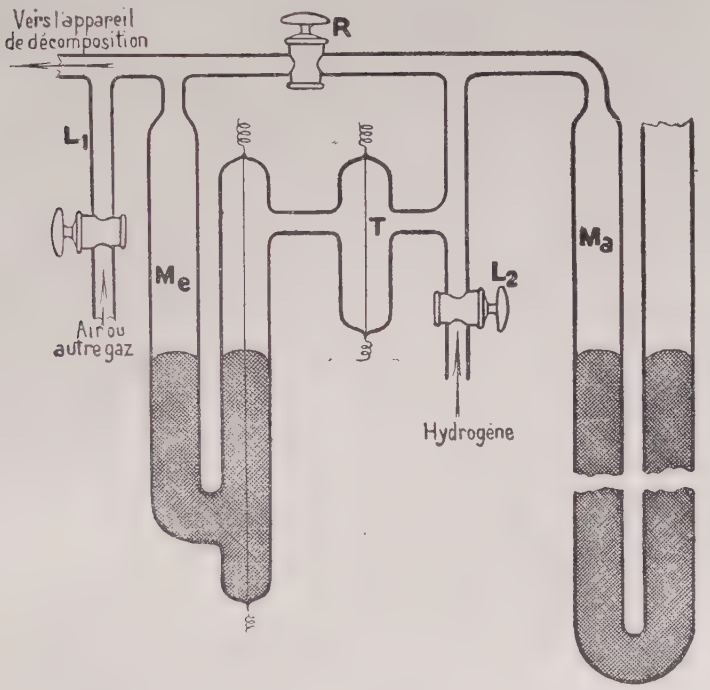

Fig. 9. — *Manomètre pour enregistrement sous pression*

par une autre canalisation comprenant un robinet R. Deux tubes latéraux L1 et L2 permettent l'introduction de gaz différents dans les deux parties de l'appareil. En effet, le filament de platine du manomètre enregistreur étant porté à une température assez élevée par suite du passage du courant, le mercure au voisinage peut s'oxyder en présence d'oxygène et produire ainsi des perturbations de l'enregistrement; aussi est-il nécessaire que le filament soit en atmosphère d'hydrogène. La substance étant introduite dans le tube de chauffe, le robinet R est ouvert assurant la communication de la chambre manométrique avec l'appareil. Le vide étant fait, ce robinet est fermé. Par la canalisation L1

on introduit de l'air, de l'oxygène ou de l'azote dans l'appareil, tandis que dans la chambre manométrique de l'hydrogène est amené jusqu'à ce que la pression désirée soit atteinte. Le mercure est alors au même niveau dans les deux branches du manomètre enregistreur. L'appareil est prêt pour l'enregistrement.

Pendant le chauffage de la substance, le gaz contenu dans la partie chauffée de l'appareil se dilate. Aussi est-il nécessaire d'utiliser un appareil de très grand volume afin de réduire l'augmentation de pression créée par la dilatation du gaz. Nous avons été ainsi amené à construire un appareil de 13.500 cm³ de volume. Dans ces conditions l'augmentation de pression, due à la dilatation du gaz contenu dans la région chauffée de l'appareil est minime. Le poids de la substance est calculé de telle sorte que la variation de pression à l'intérieur de l'appareil soit de 10 mm. environ.

Cet appareil nous permet d'étudier une décomposition pyrogénée sous des pressions allant de 0 à 75 cm. de mercure.

Nous avons ainsi pu étudier la décomposition du chlorate de potassium sous pression.

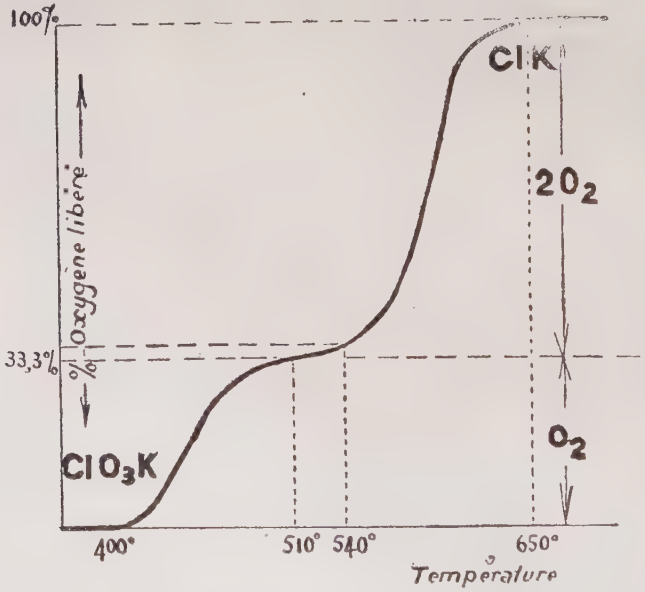

Fig. 10. — *Décomposition du chlorate de potassium sous pression*

Des essais faits en remplissant l'appareil d'air, montrent que le dégagement gazeux se fait suivant la courbe de la figure 10. A 400° environ la pression à l'intérieur de l'appareil augmente. Le dégagement gazeux, rapide dès le début de la décomposition, devient plus lent entre 490° et 500° environ. L'augmentation de pression est sensiblement nulle entre 500° et 530°. Au delà de cette température la vitesse de décomposition croît à nouveau, atteint un maximum aux environ de 580°. Vers la fin de la décomposition le dégagement gazeux devient plus pénible et cesse à 650°. La décomposition du chlorate de potassium se fait en deux temps. Dans une première phase s'étendant de 400° à 510° la quantité d'oxygène libéré correspond à 1/3 du volume gazeux final. Puis le sel perd le reste de son oxygène entre 510° et 650°.

L'analyse du résidu final montre que sous l'action de la chaleur le chlorate de potassium s'est transformé totalement en chlorure avec mise en liberté d'oxygène.

Nous avons également étudié la décomposition du perchlorate de potassium dans les mêmes conditions. A partir de 510° environ, le perchlorate voit s'échapper son oxygène. L'allure de la courbe obtenue est semblable à la branche de courbe (Fig. 10) qui se trouve comprise entre 510° et 650°. Il semble donc qu'entre 400° et 510° il se forme du perchlorate de potassium. Ce perchlorate se décompose au delà de 510°. La première phase de la réaction s'écrirait

$$2ClO_3K = ClO_4K + ClK + O_2,$$

la deuxième :

$$ClO_4 = ClK + 2O_2.$$

Les mêmes essais ont été repris en opérant en atmosphère d'azote sous pression atmosphérique. L'azote utilisé provenait d'une bombe et contenait un peu d'oxygène. L'allure de la courbe est restée la même.

Des expériences faites avec de l'oxygène pur, sous 20 cm. de pression ont donné lieu à une courbe identique.

Au cours de nos essais, nous avons remarqué que le bourrage de la substance avait une influence sur l'allure de la courbe de décomposition. C'est ainsi qu'en disposant le tube de chauffe verticalement, le dégagement gazeux est tout à fait continu.

La vitesse de chauffe peut également rendre différente la décomposition du chlorate en chlorure. Le sel, étant chauffé brusquement, se décompose d'une façon explosive.

Il paraît donc difficile de préciser quantitativement le phénomène, attendu que la vitesse de chauffe et le bourrage de la substance semblent avoir une influence sur la transformation du chlorate en chlorure. Néanmoins il apparaît nettement que la décomposition du chlorate peut se faire avec une allure différente sous pression et dans le vide.

§ 2. — Chlorate et perchlorate de sodium

A. — *Chlorate de sodium*

Chauffé dans le vide, le chlorate de sodium est stable vis-à-vis de la chaleur jusqu'aux environs de 460°. C'est à partir de cette température que la pression à l'intérieur de l'appareil augmente. D'abord lente, la décomposition se fait avec une vitesse de plus en plus grande à mesure que la température s'élève. A 518° la quantité d'oxygène dégagé n'est que de 7 % de la quantité totale, alors qu'à 555° elle est déjà de 42 %. Entre 555° et 587° la pression à l'intérieur de l'appareil croît d'une façon continue suivant une droite. A 587°, 92 % d'oxygène ont déjà été libérés. Au delà de cette température la vitesse de décomposition décroît lentement. Le dégagement gazeux est totalement terminé aux environs de 605°.

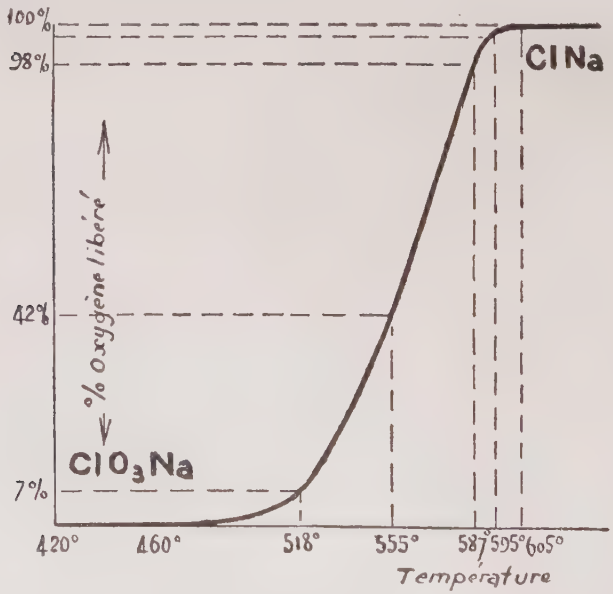

Fig. 11. — *Décomposition du chlorate de sodium*

L'analyse du résidu montre qu'il y a eu transformation totale du chlorate de sodium en chlorure avec mise en liberté d'oxygène. Ce départ, comme le montre la courbe ci-dessus, est parfaitement continu. Une période d'induction précède un dégagement gazeux plus rapide; vers la fin de la réaction la vitesse de décomposition devient lente.

B. — *Perchlorate de sodium*

Le perchlorate de sodium, chauffé dans le vide, ne subit aucune décomposition jusqu'à 532° environ. A partir de cette température la pression à l'intérieur de l'appareil commence à augmenter. La vitesse de décomposition croît lentement avec la température et atteint un maximum à 598°, A 553° la quantité d'oxygène libérée est de 6 %, à 598° elle atteint 50 %. Entre 598° et 609° la vitesse de décomposition est constante, puis elle diminue peu à peu à partir de 609° et à 625° la réaction est terminée.

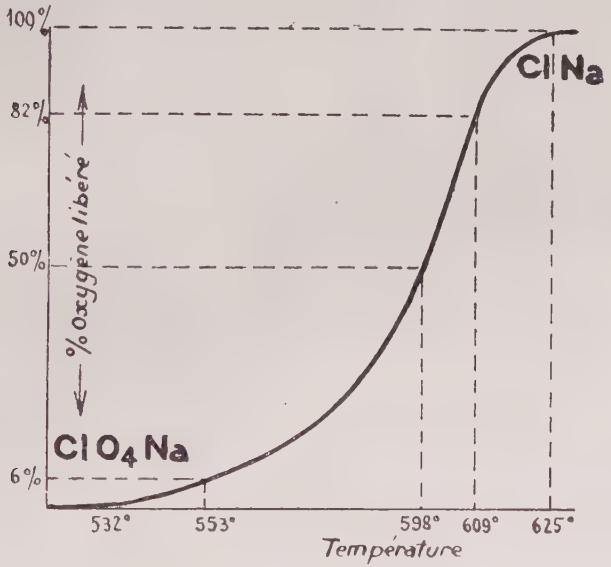

Fig. 12. — *Décomposition du perchlorate de sodium*

Comme dans le cas du perchlorate de potassium, le résidu est uniquement formé de chlorure. Sous l'action de la chaleur il y a donc eu transformation totale du perchlorate en chlorure avec mise en liberté d'oxygène.

C. — *Mélange de chlorate et perchlorate de sodium*

L'allure de la courbe de décomposition d'un mélange de chlorate et de perchlorate de sodium est tout à fait identique à celle du chlorate et du perchlorate de sodium.

La décomposition d'un mélange intime de ces deux sels contenant 40 % de perchlorate se traduit par la courbe suivante :

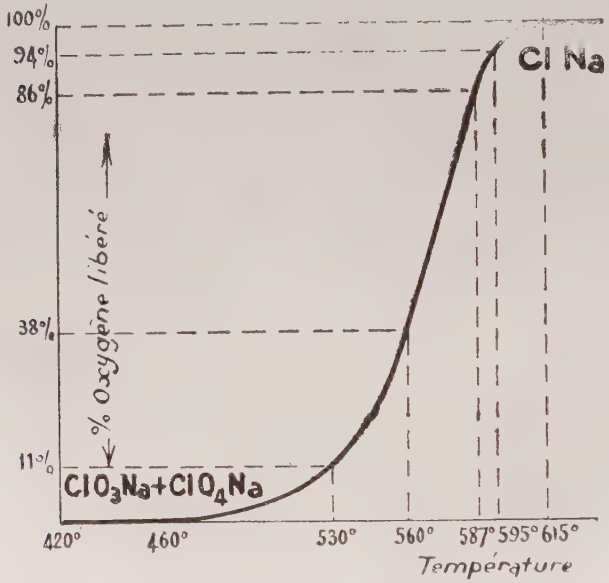

Fig 13. — *Décomposition d'un mélange de chlorate et de perchlorate de sodium*

Comme dans le cas du chlorate pur, le mélange est stable jusqu'à 460° environ. Une période d'induction précède un départ d'oxygène plus rapide et aux environs de 587° la vitesse de décomposition décroît. Le dégagement gazeux est entièrement terminé aux environs de 615°. La courbe est parfaitement continue. Aucun point singulier n'indique la présence de deux composés différents.

Il est à remarquer que la quantité d'oxygène libérée par le mélange aux environs de 565° est inférieure à celle que donnerait le chlorate pur. En effet, le perchlorate de sodium ne commence à se décomposer notablement qu'à une température supérieure.

§ 3. — Perchlorate de coesium

Nous avons également étudié la décomposition du perchlorate de coesium obtenu en traitant le carbonate par l'acide perchlorique. Le sel cristallise par refroidissement de la solution concentrée à l'état anhydre.

La courbe ci-dessous montre que le sel ne subit aucune décomposition jusqu'à 590°, alors que dans le cas du perchlorate de potassium le dégagement gazeux se produirait déjà aux environs de 515°. La vitesse de décomposition augmente à mesure que la température s'élève et à 620° (la pression à l'intérieur de l'appareil est de 13 % de la pression finale), la décomposition devient très rapide jus-

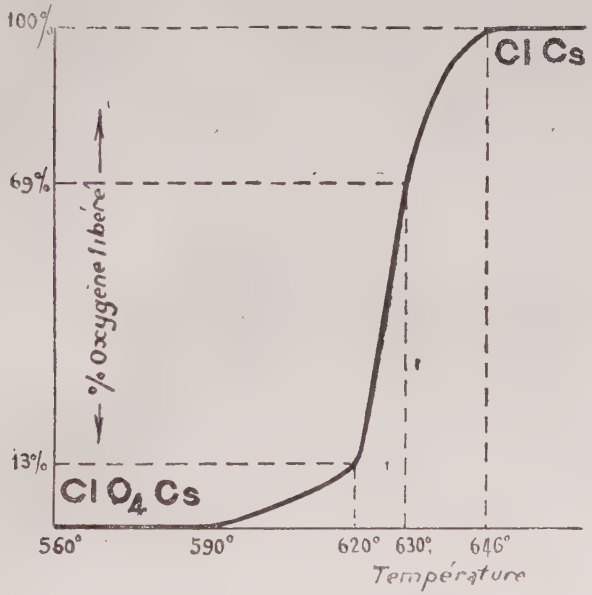

Fig. 14. — *Décomposition du perchlorate de coesium*

qu'à 630°. A cette température 69 % d'oxygène ont déjà été libérés. Au delà de cette température le dégagement gazeux devient plus lent et il se termine à 646°.

L'analyse montre que la transformation du perchlorate en chlorure est totale.

Cette étude montre que le perchlorate de coesium est, vis-à-vis de la chaleur, plus stable que le perchlorate de potassium.

§ 4. — Chlorate et perchlorate de lithium

A. — *Chlorate de lithium*

Le chlorate de lithium, chauffé dans le vide, est stable vis-à-vis de la chaleur jusqu'à 270° environ. A partir de cette température la pression à l'intérieur de l'appareil commence à augmenter. Le dégagement gazeux est lent jusqu'au voisinage de 420°. Tandis qu'à 400° le volume d'oxygène est de 9 % du volume final, il atteint 17 % à 420°. Au delà de cette température la vitesse de décomposition semble rester constante jusqu'à 445° et diminue ensuite peu à peu jusqu'à 650°, où la décomposition est totale.

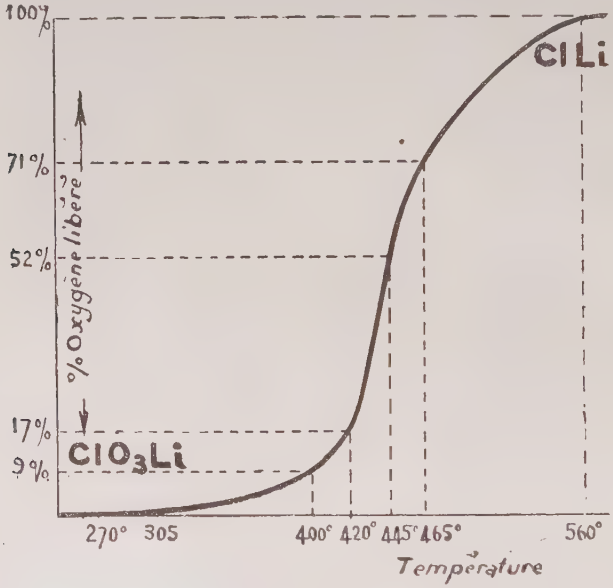

Fig. 15. — *Décomposition du chlorate de lithium*

Alors qu'à 420° la pression à l'intérieur de l'appareil est de 17 % de la pression finale, elle est de 52 % à 445° et de 71 % à 465°

L'analyse du résidu montre la présence d'oxyde de lithium, Li_2O. La quantité de lithium transformé en oxyde est de 4 à 5 %.

Nous avons également remarqué au cours de nos essais que le chlorate de lithium peut déjà se décomposer au cours de la déhydratation.

B. — *Perchlorate de lithium*

Le perchlorate de lithium ne subit aucune décomposition jusqu'à 528°. Au delà de cette température un dégagement gazeux se produit. La pression à l'intérieur de l'appareil augmente peu à peu avec la température. A 542° elle est de 7 % de la pression finale. Puis la vitesse de décomposition croît jusqu'à 555°. A cette température, 20 % d'oxygène ont déjà été mis en liberté. La décomposition se poursuit alors avec une vitesse constante jusqu'à 568° correspondant à un

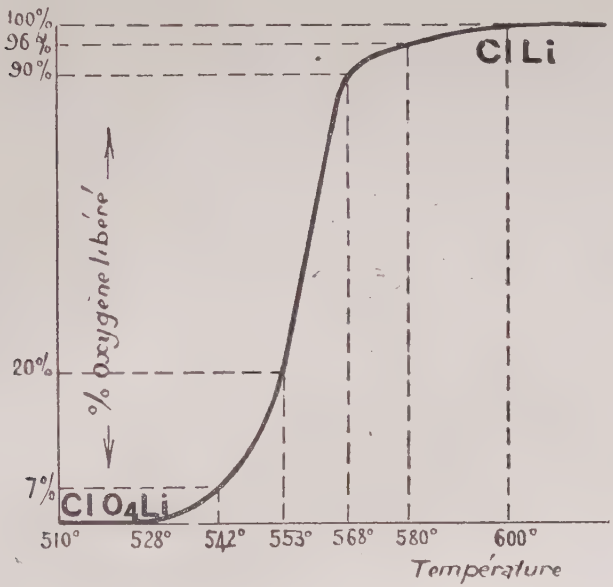

Fig. 16. — *Décomposition du perchlorate de lithium*

départ de 90 % d'oxygène. Le dégagement gazeux ralentit ensuite peu à peu. A 580° la pression atteint 96 % de la pression finale et à 600° le perchlorate de lithium est totalement décomposé.

L'analyse montre que le résidu de la décomposition est légèrement alcalin. Au cours de la transformation du perchlorate en chlorure, il y aurait donc eu formation d'une faible quantité d'oxyde de lithium, Li_2O, avec mise en liberté de chlore.

CHAPITRE II

CHLORATES ET PERCHLORATES ALCALINOTERREUX

Selon Vauquelin (22), au moment de la fusion du chlorate de baryum, il y aurait transformation du chlorate en chlorure et en oxyde BaO avec mise en liberté d'oxygène. Potilizin (23) montra que cette décomposition se fait déjà aux environs de 300°. Entre 378° et 383° il y aurait formation de perchlorate de baryum suivant la réaction :

$$2(ClO_3)_2Ba = (ClO_4)_2Ba + Cl_2Ba + 2O_2.$$

Le perchlorate formé se décomposerait ensuite au-dessus de 400° et à 460° le perchlorate serait totalement transformé.

Potilizin étudia également la décomposition du chlorate de strontium. Selon cet auteur (24), à 210° le sel commencerait déjà à libérer son oxygène. La décomposition se ferait avec une vitesse croissante jusqu'à ce que la quantité d'oxygène libérée soit de 16 à 20 %. La vitesse de décomposition diminuerait ensuite. Lorsque le chlorate a perdu 28 à 29 % de son oxygène, la décomposition est faible. En élevant la température du sel, le perchlorate formé se décomposerait à son tour.

Selon Wächter (25) et Sodeau (26), sous l'action de la chaleur le chlorate de calcium se transformerait en chlorure avec mise en liberté d'oxygène. Cette transformation serait accompagnée de la formation d'une petite quantité de CaO.

§ 1. — Chlorate et perchlorate de baryum

A. — *Chlorate de baryum*

Le chlorate de baryum, chauffé dans le vide, ne subit aucune décomposition jusqu'à 330°. A partir de cette température le sel commence à libérer son oxygène. La vitesse de décomposition, d'abord faible, tend vers une limite atteinte

à 375° environ. Elle reste constante jusqu'au voisinage de 400°, température à laquelle le dégagement gazeux devient très lent. Au delà de 410° la pression croît à nouveau avec une vitesse de plus en plus grande jusqu'aux environs de 420°. La décomposition se fait alors très vite. A 430°, 75 %

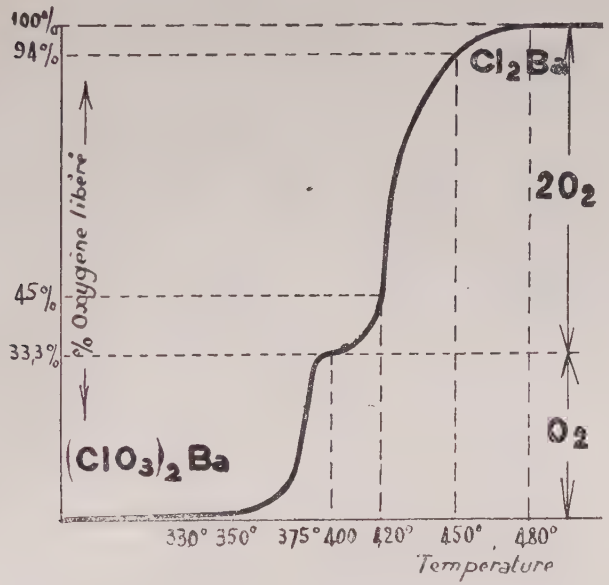

Fig. 17. — *Décomposition du chlorate de baryum*

d'oxygène ont été mis en liberté. Vers la fin de la réaction le dégagement gazeux devient plus pénible et il est entièrement terminé à 480°.

La courbe indique que la décomposition pyrogénée du chlorate de baryum se fait en deux temps. Il y a d'abord mise en liberté de 33,3 % d'oxygène et ce n'est qu'en élevant la température au delà de 400° que la décomposition se poursuit. On peut admettre que dans la première phase de la décomposition se forme un composé plus stable vis-à-vis de la chaleur.

L'analyse montre que le résidu final est formé uniquement de chlorure de baryum.

B. — Perchlorate de baryum

Le perchlorate de baryum commence à se décomposer aux environs de 400°. La vitesse de décomposition croît avec la température et atteint une valeur limite vers 420°, alors que 12 % d'oxygène ont été mis en liberté. La décomposition se poursuit avec une vitesse constante jusqu'à 430° environ; puis le dégagement gazeux se fait plus lentement et cesse à 480°. Tandis qu'à 430° la pression à l'intérieur de l'appareil est de 65 %, elle atteint 91 % à 450°.

Le résidu est constitué uniquement par du chlorure.

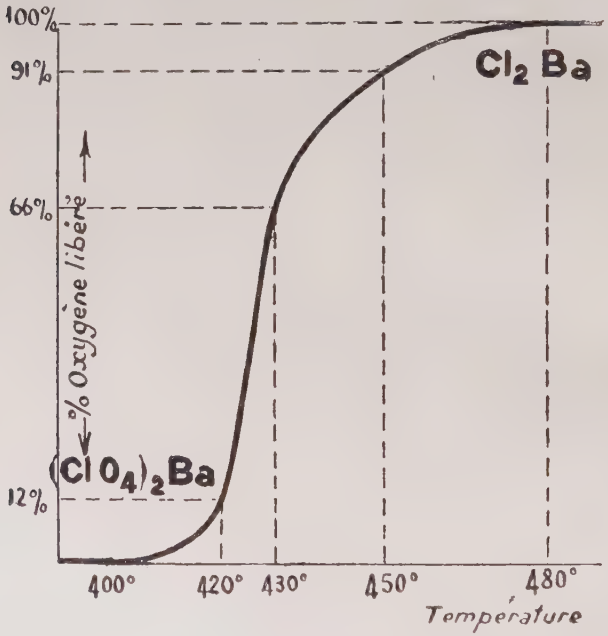

Fig. 18. — *Décomposition du perchlorate de baryum*

En comparant la courbe obtenue dans l'étude de la décomposition du perchlorate avec la branche de la courbe relative au chlorate de baryum, comprise entre 400° et 480°, on voit qu'elles présentent la même allure. Il y a donc eu, dans la décomposition du chlorate de baryum, formation de perchlorate qui se décompose au delà de 400°. 33,3 % d'oxygène ayant été mis en liberté entre 330° et 400°, il semble

que dans cet intervalle de température il y ait eu formation de perchlorate suivant la réaction :

$$2(ClO_3)_2Ba = (ClO_4)_2Ba + Cl_2Ba + 2O_2.$$

Ce perchlorate se décomposerait à température plus élevée.

§ 2. — Chlorate et perchlorate de strontium

Le chlorate de strontium ne subit aucune décomposition jusqu'à 260° environ. Au delà de cette température un dégagement gazeux se produit. D'abord lent jusqu'à 320°, il devient plus rapide à une température supérieure et se fait avec une vitesse constante entre 340° et 345°. A 320° la pres-

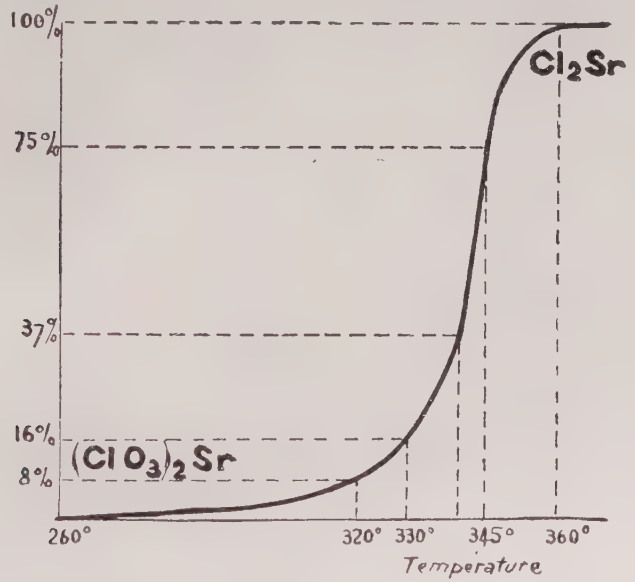

Fig. 19. — *Décomposition du chlorate de strontium*

sion à l'intérieur de l'appareil est de 8 % de la pression finale, à 330° elle atteint 16 %, tandis qu'elle est déjà de 37 % à 340° et de 75 % à 345°. Au delà de cette température le départ d'oxygène devient plus pénible et ce n'est qu'à 360° que la décomposition est entièrement terminée.

Le résidu est formé uniquement de chlorure. Sous l'action de la chaleur il y a donc eu transformation totale du chlorate en chlorure avec mise en liberté d'oxygène.

B. — *Perchlorate de strontium*

Le perchlorate de strontium est stable vis-à-vis de la chaleur jusqu'aux environs de 424°. A partir de cette température la pression à l'intérieur de l'appareil augmente. La vitesse de décomposition, d'abord lente au début de la réaction, croît à mesure que la température s'élève et tend vers un maximum qu'elle atteint à 440°. A 435° la pression est

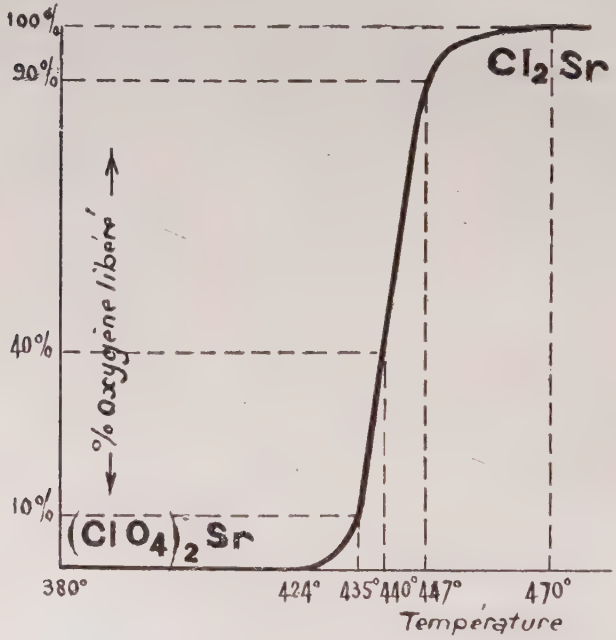

Fig. 20. — *Décomposition du perchlorate de strontium*

de 10 % de la pression finale, à 440° elle atteint 40 %. La vitesse de décomposition du perchlorate de strontium reste constante jusqu'à 445°. Puis elle diminue d'abord lentement; au delà de 447° le dégagement gazeux devient de plus en plus pénible. A 447° la quantité d'oxygène dégagé est 90 % de la quantité totale. La décomposition est terminée à 470°.

L'analyse du résidu montre que sous l'action de la chaleur, le perchlorate de strontium se transforme intégralement en chlorure avec mise en liberté d'oxygène.

§ 3. — Chlorate et perchlorate de calcium

A. — *Chlorate de calcium*

Le chlorate de calcium commence à se décomposer aux environs de 310°. A partir de cette température la pression à l'intérieur de l'appareil croît lentement à mesure que la substance s'échauffe. Tandis qu'à 350°, 14 % d'oxygène ont été mis en liberté; à 357° le volume gazeux dégagé est de 23 %. A partir de cette température et jusqu'à 363° environ

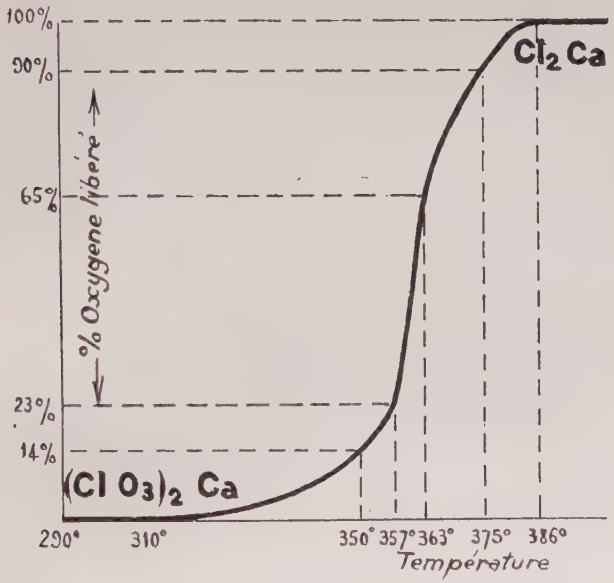

Fig. 21. — *Décomposition du chlorate de calcium*

la vitesse de décomposition reste constante; puis, au delà de cette température, elle diminue. A 363° la pression est de 65 % de la pression finale et à 375° elle atteint 90 %. La décomposition est totalement terminée aux environs de 385°.

L'analyse montre que la transformation du chlorate en chlorure est accompagnée de la formation de CaO. La quantité de Ca transformé en CaO est de l'ordre de 0,5 %.

B. — *Perchlorate de calcium*

Le perchlorate de calcium est stable jusqu'à 441° environ. A partir de cette température la courbe ci-dessous montre que le perchlorate commence à se décomposer. Le dégagement d'oxygène, d'abord lent, devient plus rapide à mesure que la température s'élève. La vitesse de décomposition atteint un maximum à 510°. Tandis qu'à 490° la pres-

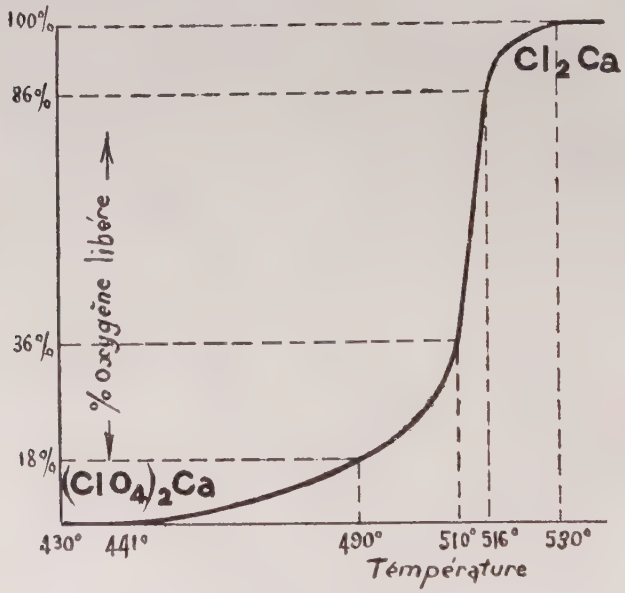

Fig. 22. — *Décomposition du perchlorate de calcium*

sion à l'intérieur de l'appareil est 18 % de la pression finale, elle atteint 36 % à 510° et 86 % à 516°. Au delà de cette température la décomposition du perchlorate de calcium ralentit peu à peu pour se terminer à 530°. L'analyse du résidu montre que sous l'action de la chaleur le perchlorate de calcium s'est transformé totalement en chlorure avec mise en liberté d'oxygène.

Il est à remarquer que le perchlorate de calcium est beaucoup plus stable que le chlorate. Alors que le chlorate de calcium est déjà entièrement décomposé à 385°, le perchlorate est stable vis-à-vis de la chaleur jusqu'à 441°.

L'étude de la décomposition des chlorates alcalins et alcalinoterreux montre que sous l'action de la chaleur, le chlorate se transforme en chlorure avec mise en liberté d'oxygène. Dans le vide ou plus exactement sous pression réduite (inférieure à 1 cm.) le dégagement d'oxygène est parfaitement continu; mais il est impossible de conclure s'il y a transformation directe ou non du chlorate en chlorure.

Sous pression la courbe du dégagement gazeux durant la décomposition du chlorate de potassium, présente un palier et conduit à admettre la formation intermédiaire de perchlorate selon la réaction:

$$2ClO_3K = ClO_4K + ClK + O_2.$$

Aux faibles pressions, la décomposition des chlorates de de strontium et de calcium est tout à fait analogue à la décomposition des chlorates alcalins.

Le chlorate de baryum par contre, donne une courbe différente. L'allure de la décomposition semble être celle de la décomposition du chlorate de potassium sous pression. Nous sommes amenés à admettre la transformation du chlorate en chlorure avec formation intermédiaire de perchlorate selon la réaction :

$$2(ClO_3)_2Ba = (ClO_4)_2Ba + Cl_2Ba + 2O_2.$$

La décomposition des perchlorates alcalins et alcalinoterreux se traduit par des courbes bien continues. Le dégagement d'oxygène, lent au début de la décomposition, devient plus rapide à partir d'une certaine température. Vers la fin de la transformation du perchlorate en chlorure, le départ de l'oxygène est toujours plus pénible.

DEUXIEME PARTIE

DECOMPOSITION PYROGENEE DES BROMATES

De nombreux essais ont été faits dans le but de préparer un acide perbromique (BrO_4H) analogue à l'acide perchlorique (ClO_4H), mais aucun n'a abouti à montrer l'existence de cet acide ou de ses sels.

En 1867, Kammerer (27) prépare cet acide par action de la vapeur de brome sec sur la vapeur de ClO_4H. Muir (28), en 1874, pensa avoir préparé cet acide par agitation de brome avec une solution aqueuse d'acide perchlorique, mais deux années plus tard, il s'aperçut qu'il n'en était rien (29). MacIvor (30), en 1876, nia l'existence de cet acide; de même Wolfram (31), en 1879. Cook (32), en 1894, ne réussit pas à trouver la moindre trace de BrO_4H dans la décomposition de BrO_3K par la chaleur, Michael et Conn (33), en 1901, montrent que le brome est sans action sur ClO_4H, Cl_2O_7, ClO_4Ag, même si l'on opère en tube scellé. Muller et Friedberger (34), en 1902, ne réussirent pas à obtenir BrO_4H par les procédés électrolytiques qui réusissent pour les perchlorates et les periodates. Robertson (35), en 1912, ne trouva aucun signe de formation de BrO_4H par action de brome sur le perchlorate de potassium, sur le périodate de potassium en tube scellé entre 100° et 250°. Le bioxyde de plomb réduit le bromate de potassium à l'état de bromure, quoique sa présence facilite la transformation du chlorate de potassium en perchlorate.

Ni l'acide perbromique, ni les sels n'ont donc été caractérisés jusqu'à présent, en dépit des remarquables liens de famille qui unissent le chlore et le brome.

CHAPITRE Ier

BROMATES ALCALINS

La décomposition du bromate de potassium, en bromure et oxygène se fait selon Cook, Balard et Stas (36, 37, 38) au moment de la fusion. Il peut se produire des traces de brome mais pas de perbromate. D'après Frietzsche (39), la décomposition du bromate, en bromure, serait précédée d'une transformation du bromate en perbromate et bromite, selon la réaction :

$$2BrO_3K = BrO_4K + BrO_2K.$$

Potilizin affirme que la décomposition du bromate de potassium commence lentement à 290° (40). Après quelque temps la vitesse de décomposition augmente. Elle redevient nulle lorsque le sel a perdu 2,5 à 3 % de son poids. Il faut alors chauffer à 330° pour que la décomposition redevienne sensible. Cet auteur explique l'allure de la décomposition du bromate de potassium par des modifications isomériques, produites par la chaleur.

Les bromates de rubidium et de coesium, préparés par Buell et Crosky (41) se décomposeraient au moment de la fusion.

Le bromate de sodium fond, selon Carnelley et William (42), en se décomposant en bromure et oxygène.

Quant au bromate de lithium, sa décomposition n'a pas encore été étudiée.

§ 1. — Bromate de potassium

Le bromate de potassium, quand on le chauffe dans le vide, ne subit aucune décomposition jusqu'à 394°. A partir de cette température, la pression à l'intérieur de l'appareil augmente lentement. La vitesse de décomposition du bromate de potassium croît jusqu'à une limite, atteinte à 419°, alors que 17 % d'oxygène ont été mis en liberté. Jusqu'à 428°

environ la vitesse de décomposition reste constante. A cette température, la pression à l'intérieur de l'appareil est de 73 % de la pression finale. La vitesse de décomposition dé-

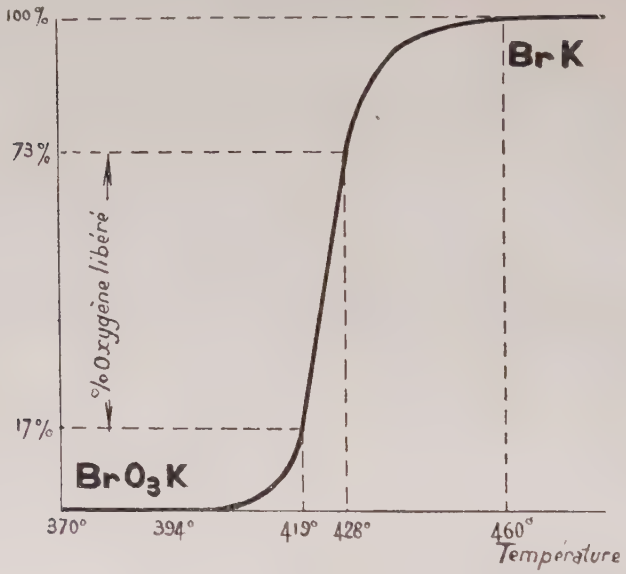

Fig. 23. — *Décomposition du bromate de potassium*

croît alors lentement et à 460° le dégagement gazeux est terminé.

Le résidu, comme le montre l'analyse, est uniquement formé de bromure de potassium. Sous l'action de la chaleur il y a donc eu transformation du bromate de potassium en bromure avec mise en liberté d'oxygène.

§ 2. — Bromate de coesium

Les bromates de coesium et de rubidium que nous avons étudiés ont été préparés par action de l'acide bromique sur le carbonate correspondant. L'acide bromique était lui-même obtenu en faisant réagir le brome sur le bromate d'argent.

La solution réduite à petit volume laisse déposer le bromate par refroidissement.

Le bromate de coesium chauffé ne subit aucune décomposition jusqu'à 420°. Au delà de cette température la pression à l'intérieur de l'appareil augmente lentement. La vitesse de décomposition croît peu à peu avec la température, comme le montre la figure ci-dessous. Elle atteint un maximum à 445°, alors que le volume d'oxygène dégagé est

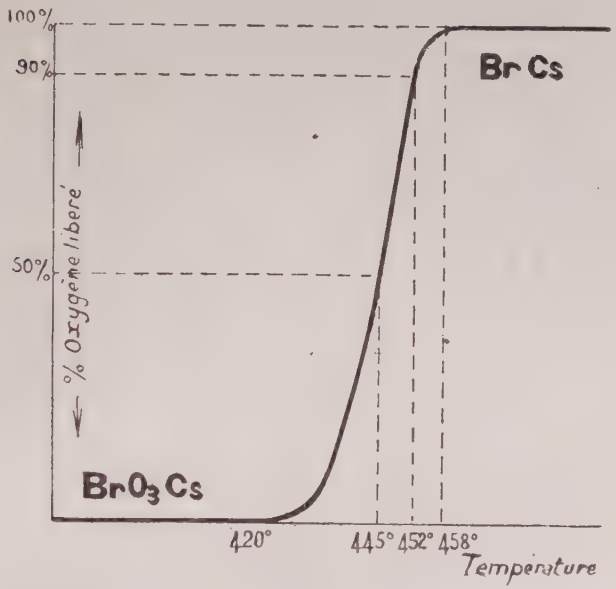

Fig. 24. — *Décomposition du bromate de coesium*

de 50 % du volume final. Jusqu'à 452° environ, la vitesse de décomposition semble rester constante. A cette température 90 % d'oxygène ont été libérés. La vitesse de décomposition décroît alors lentement et à 458° le dégagement gazeux est terminé.

L'analyse du résidu montre que le sel ne contient pas d'alcali libre. Dans la décomposition pyrogénée du bromate de coesium, il y a donc eu transformation totale du bromate en bromure.

§ 3. — Bromate de rubidium

Le bromate de rubidium ne subit aucune décomposition jusqu'à 428°. A partir de cette température la pression à l'intérieur de l'appareil augmente lentement. A 465° elle est de 4,5 % de la pression finale. Puis la vitesse de décomposition croît jusqu'à une limite, atteinte à 484°, alors que 25 % environ d'oxygène ont déjà été mis en liberté. Jusqu'à 500° la vitesse de décomposition semble rester constante.

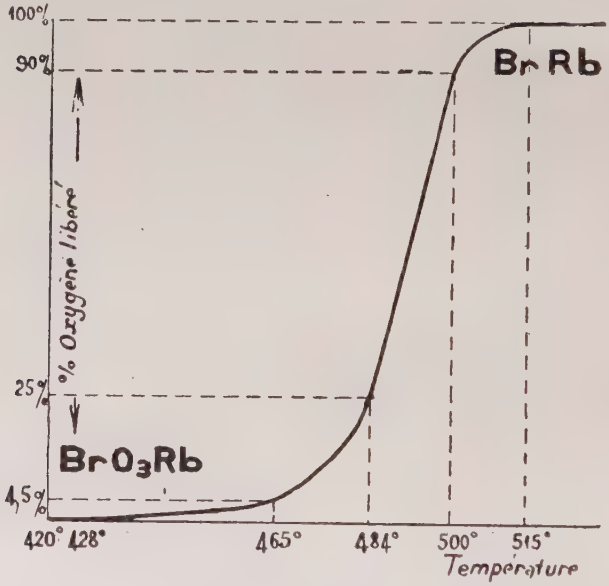

Fig. 25. — *Décomposition du bromate de rubidium*

A cette température le sel a perdu 90 % d'oxygène. La vitesse de décomposition décroît alors lentement et à 515° le dégagement gazeux est terminé.

L'analyse du résidu montre que durant la décomposition il n'y a pas eu mise en liberté de brome. Sous l'action de la chaleur, le bromate de rubidium se transforme intégralement en bromure avec mise en liberté d'oxygène.

§ 4. — Bromate de sodium

Le bromate de sodium, jusqu'à 388°, ne subit aucune décomposition. A cette température un léger dégagement d'oxygène se produit. La vitesse de décomposition du bromate augmente avec la température. D'abord lente, elle devient plus rapide aux environs de 430° et atteint un maximum à 454°, alors que la pression à l'intérieur de l'appareil est de 9 % de la pression finale. La vitesse de décomposition reste constante jusqu'à 485°. A cette température le sel a perdu 75 % de son oxygène. Le dégagement gazeux

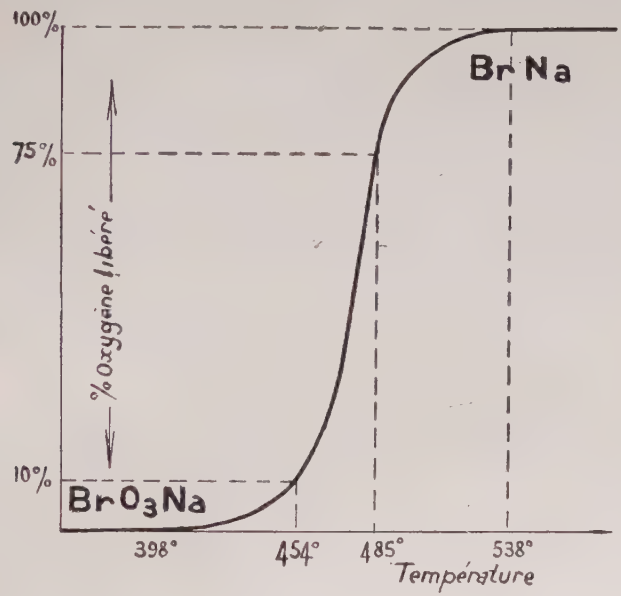

Fig. 26. — *Décomposition du bromate de sodium*

ralentit alors et la décomposition est entièrement terminée à 538°.

Le résidu, comme le montre l'analyse, est uniquement formé de bromure de sodium. Sous l'action de la chaleur il y a donc transformation du bromate en bromure avec dégagement d'oxygène.

Nous avons également remarqué que la décomposition du bromate de sodium peut être explosive. A 390° le dégage-

ment gazeux commence. La pression augmente suivant une droite jusqu'à 454°, température à laquelle se produit l'explosion. La pression croît suivant une branche verticale. Cette décomposition se fait avec un dégagement de chaleur telle que la courbe de chauffe présente une brisure au moment de l'explosion.

§ 5. — Bromate de lithium

Le bromate de lithium que nous avons étudié a été obtenu par double décomposition entre le bromate de baryum et le sulfate de lithium. Le sel obtenu cristallise anhydre.

Chauffé à l'air il se décompose en donnant un fort dégagement de brome, aussi était-il à craindre que, mis dans l'appareil, le brome libéré vînt attaquer le mercure du manomètre. Il était donc nécessaire d'arrêter le brome. A cet effet, nous avons introduit un tampon de fils de cuivre amalgammé immédiatement après le tube de chauffe. Ce dispositif nous a donné de très bons résultats et aucune attaque du mercure n'a été constatée.

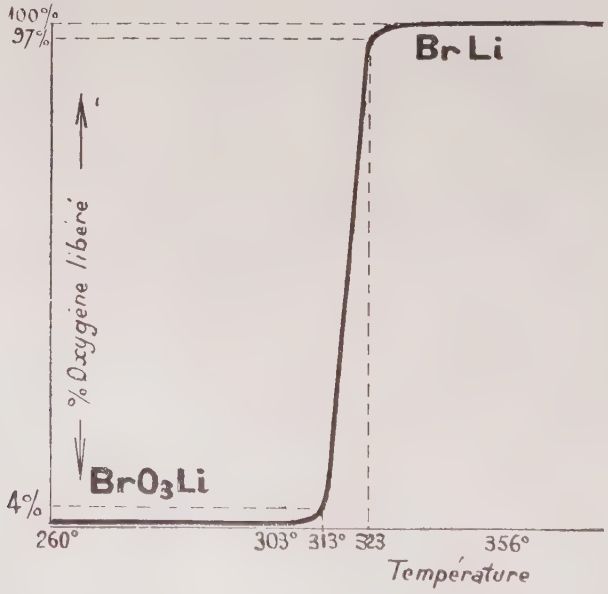

Fig. 27. — *Décomposition du bromate de lithium*

Le bromate de lithium ne subit aucune décomposition jusqu'à 303° environ. Au delà de cette température la pression croît lentement, pour être de 2 à 3 % de la pression à 314°. La vitesse de décomposition augmente alors très vite, sensiblement selon une droite, jusqu'à 323°. A cette température la pression à l'intérieur de l'appareil est de 97 % de la pression finale. A partir de 323° le départ d'oxygène se fait beaucoup plus lentement. La vitesse de décomposition du bromate diminue jusqu'à 350° environ, où le dégagement gazeux est terminé.

L'analyse du résidu montre que la décomposition du bromate de lithium est un phénomène complexe. Il y a, d'une part, formation d'oxyde de lithium, d'autre part formation de bromure. La quantité de métal transformé en Li_2O durant la décomposition du bromate est de 7,7 à 10 %.

Les courbes de décomposition des bromates alcalins montrent que les bromates de potassium, sodium, rubidium et coesium se comportent de façon identique. Il y a transformation directe et totale du bromate en bromure suivant la formule :

$$2BrO_3M = 2BrM + 3O_2.$$

Une période d'induction précède un départ d'oxygène plus rapide. Vers la fin de la réaction, la vitesse de décomposition décroît peu à peu.

Dans le cas du bromate de lithium, la décomposition est beaucoup plus rapide. Mais la transformation du bromate en bromure est accompagnée de la formation d'alcali libre avec dégagement de brome. Le bromate de lithium semble donc nettement différer des autres bromates alcalins.

CHAPITRE II

BROMATES ALCALINOTERREUX

Selon Rammelsberg (43), le bromate de baryum se décompose en bromure, oxyde de baryum, brome et oxygène. Potilizin (44) étudia de plus près la décomposition de ce bromate et montra également que le dégagement d'oxygène est accompagné de vapeur de brome. Selon cet auteur, la décomposition se fait en deux temps. Tout se passe comme s'il existait deux composés dont les vitesses de décomposition sont différentes et Potilizin admet l'existence de deux isomères.

La décomposition du bromate de strontium se fait, selon Potilizin (45), de la même manière. Cependant le produit de la décomposition contient jusqu'à 5,57 % de SrO.

Quant au bromate de calcium, seul Rammelsberg (46) en note la décomposition en bromure et oxygène.

Comme l'a montré également Potilizin (47), le dégagement des halogènes, des halogénures alcalinoterreux est relativement facile. Afin d'éviter autant que possible le dégagement des halogènes, des halogénures alsalinoterreux, est relaquantités de substances telles que la pression à l'intérieur de l'appareil ne devait pas dépasser 5 à 7 mm. de mercure. Le brome éventuellement mis en liberté était retenu, comme dans l'étude du bromate de lithium, par du cuivre amalgammé.

§ 1. — Bromate de baryum

Le bromate de baryum ne subit aucune décomposition jusqu'à 265°. A cette température le dégagement d'oxygène commence. La pression croît à mesure que la température s'élève suivant une branche rectiligne. Jusqu'à 300 à 305° environ, la courbe conserve la même allure. Dans tout cet intervalle de température la vitesse de décomposition reste

constante. A 300°, quand 29 % d'oxygène ont été libérés, la décomposition devient rapide. La vitesse de décomposi-

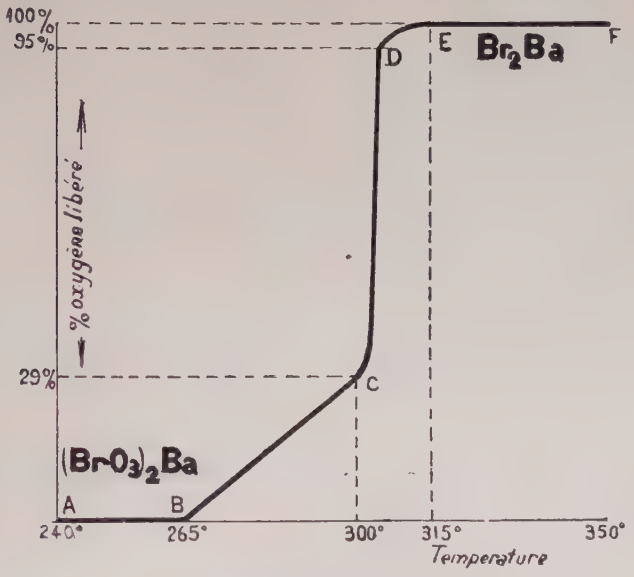

Fig. 28. — *Décomposition du bromate de baryum*

tion croît jusqu'à une limite pour diminuer lentement, lorsqu'il ne reste plus que 5 à 7 % d'oxygène. A 315-320° la décomposition est totale. L'analyse du résidu montre que la quantité de BaO formée est inférieure à 0,5 %.

L'allure de la courbe n'est pas influencée par la vitesse de chauffe. Dans tous les cas on observe une augmentation de pression rectiligne entre 265° et 305°.

La décomposition du bromate semblerait montrer qu'aux environs de 305° il y aurait formation d'un autre composé. La première idée devait se présenter à notre esprit admettant la formation entre 265° et 305° de perbromate d'après l'équation :

$$2(BrO_3)_2Ba = (BrO_4)_2Ba + Br_2Ba + 2O_2.$$

Cette réaction montre un départ de 33,3 % de l'oxygène total. Mais avant que la transformation ne soit complète, il se produirait à 300° une décomposition explosive des deux sels oxygénés; c'est la branche verticale de la courbe. On

devrait donc pouvoir isoler le perbromate du produit chauffé au-dessous de 300°.

Nous avons arrêté le chauffage de la substance vers 300°, puis après refroidissement et nouvelle production du vide dans l'appareil, nous avons recommencé directement la décomposition pyrogénée. S'il y avait eu formation de perbromate la nouvelle courbe de décomposition de la substance aurait dû être différente. Les essais faits dans de telles conditions ont bien montré que le dégagement d'oxygène se faisait comme précédemment, et que par conséquent aucun composé nouveau ne s'était formé au cours du premier chauffage.

Nous avons également vérifié ce fait au moyen de recristallisations fractionnées du bromate chauffé au-dessous de 300°. Ces recristallisations ont montré que nous n'étions en présence que de bromate et de bromure.

Nous sommes amené à admettre la décomposition directe et totale du bromate en bromure. D'abord lente (partie inclinée de la courbe) elle deviendrait explosive à partir de 300° (branche verticale).

On a signalé souvent cette période d'induction des phénomènes explosifs. Elle existe entre 100° et 550° dans le cas du mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène.

§ 2. — Bromate de strontium

La décomposition du bromate de strontium se fait d'une manière identique à celle du bromate de baryum.

Au début de la décomposition la pression croît très vite suivant BC donnant lieu sur la courbe à un petit crochet. Puis la décomposition se fait à partir de 245° d'une façon lente et régulière comme dans le cas précédent. La courbe est rectiligne jusqu'à 265° où 22 à 25 % d'oxygène sont mis en liberté. A cette température la vitesse de décomposition augmente sans que toutefois cette vitesse soit aussi grande que pour le bromate de baryum. A une température de 270° à 280° la vitesse de décomposition diminue lentement pour augmenter presque aussitôt et ne s'arrêter qu'à 287°, où presque tout l'oxygène a été libéré.

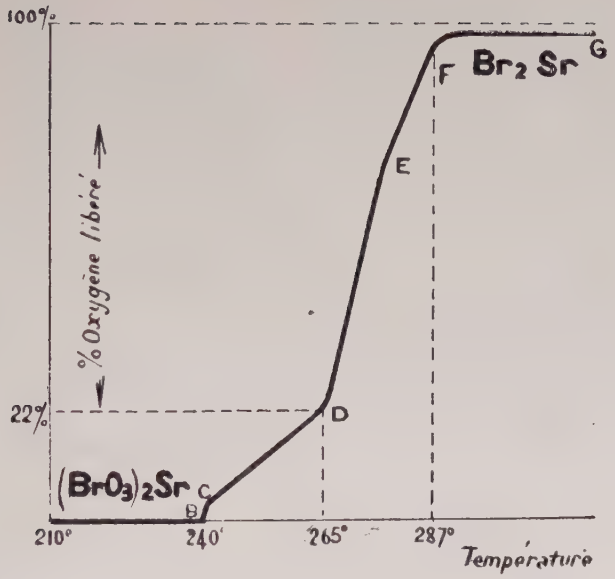

Fig. 29. — *Décomposition du bromate de strontium*

L'analyse du résidu montre que la quantité de SrO formé au cours de la décomposition est de 1 à 3 %.

La courbe se trouve être ainsi la résultante de plusieurs réactions et par conséquent difficile à interpréter. Néanmoins il semble nettement établi que cette décomposition comporte, comme dans le cas du bromate de baryum, une période d'induction.

§ 3. — Bromate de calcium

Le bromate de calcium semble se décomposer d'une façon différente.

Le sel anhydre ne subit aucune décomposition jusqu'aux environs de 347°. A cette température la pression croît brusquement. La courbe montre que la période d'induction est très courte. La vitesse de décomposition est constante jusqu'aux environs de 267°, où il ne reste plus que 5 % d'oxygène. Au delà de cette température le bromate continue à se

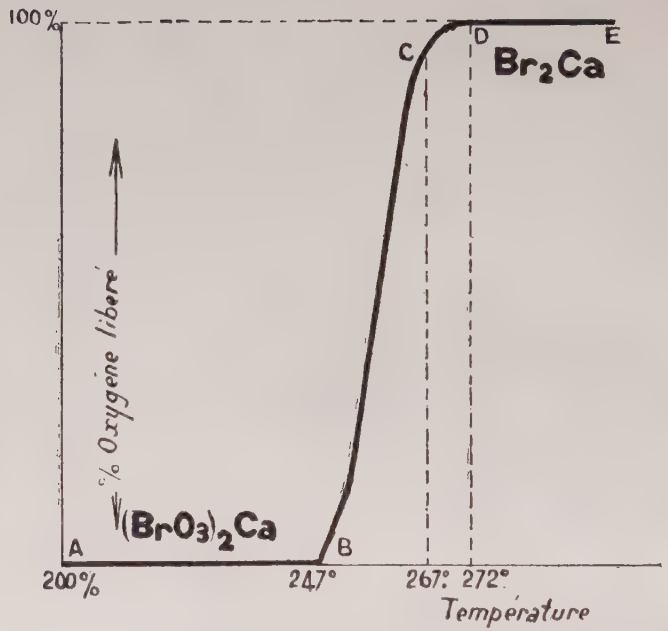

Fig. 30. — *Décomposition du bromate de calcium*

décomposer lentement et à 275° l'oxygène a été complètement mis en liberté.

BROMATE D'ARGENT

Il nous a semblé intéressant de compléter l'étude de la décomposition des bromates par celle du bromate d'argent.

La courbe de décomposition montre que la réaction :

$$2BrO_3Ag = 2BrAg + 3O_2$$

se fait d'une façon explosive.

Le bromate ne subit aucune décomposition jusqu'à 260°. A cette température il y a explosion. La pression monte suivant une branche à peu près verticale. Cette explosion est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur, si bien que la courbe de température présente une brisure. Cette chaleur produit la fusion du bromure formé. Peu à peu elle est absor-

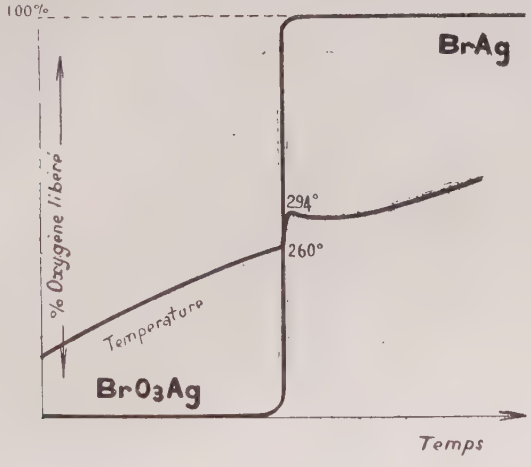

Fig. 31. — *Décomposition du bromate d'argent*

bée par le tube et par le four et au bout d'un certain temps la courbe de chauffe reprend son allure normale.

CHAPITRE III

ESSAIS SOUS PRESSION

Il nous a semblé intéressant de chauffer les bromates au voisinage de la température de décomposition commençante sous pression d'oxygène et d'étudier ensuite le processus suivant lequel le sel ainsi traité libère son oxygène.

Dans un tube de verre Iéna à paroi très épaisse est placé un creuset contenant un poids connu de permanganate de potassium. A la partie supérieure du tube se trouve un second creuset contenant le bromate. Le tube, étant scellé, est chauffé dans un bloc d'aluminium. L'opération se fait en deux temps. Dans une première phase nous produisons la décomposition de MnO_4K. Puis, après refroidissement, la région du tube contenant le bromate est ensuite chauffée.

Fig. 32. — *Tube sous pression.*

La réaction de décomposition de MnO_4K est selon Von G. Rudorf et B. Lond (48):

$$10MnO_4K = 3MnO_4K_2 + 7MnO_2 + 2K_2O + 6O_2$$

N'ayant trouvé aucune indication en ce qui concerne la température de décomposition du $KMnO_4$, nous avons été obligé d'étudier cette réaction.

La courbe obtenue lors du chauffage dans le vide montre que le permanganate ne subit aucune décomposition jusqu'à 248°. A cette température le sel commence lentement à se décomposer et à 261° la pression est de 5 % environ de la pression finale. A une température légèrement supérieure, la décomposition devient rapide et la pression monte suivant une droite jusqu'à une température voisine de 279°, où le volume d'oxygène dégagé est de 90 % du volume final, puis le dégagement gazeux devient lent, la pression croît lentement et à 360° la réaction est terminée.

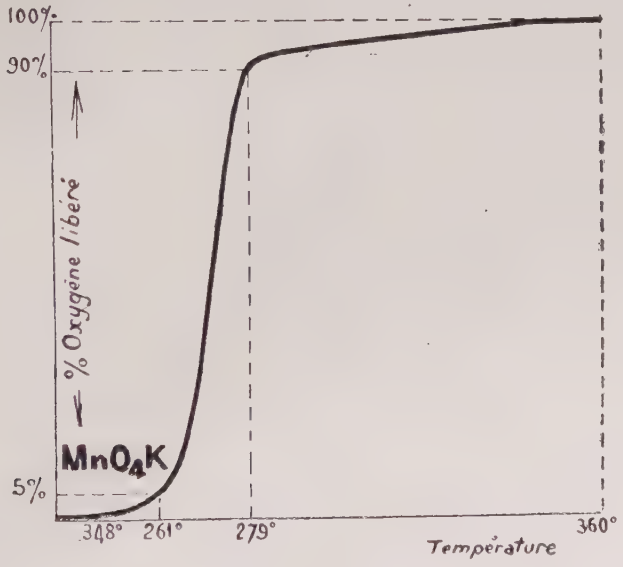

Fig. 33. — *Décomposition du* MnO_4K

Une période d'induction s'étend donc entre 248° et 261°. Le départ d'oxygène devient ensuite assez brusque, puis la décomposition se termine avec lenteur et il faut chauffer au delà de 360° pour que la décomposition soit totale.

§ 1. — Bromate de Potassium

800 mg. à 1 g. de bromate de potassium sont chauffés sous des pressions d'oxygène variant de 10 à 20 atm. à des températures voisines de 400° pendant plusieurs heures. Le produit ainsi obtenu est ensuite introduit dans l'appareil primitif de décomposition dans le vide. On obtient la courbe de décomposition suivante :

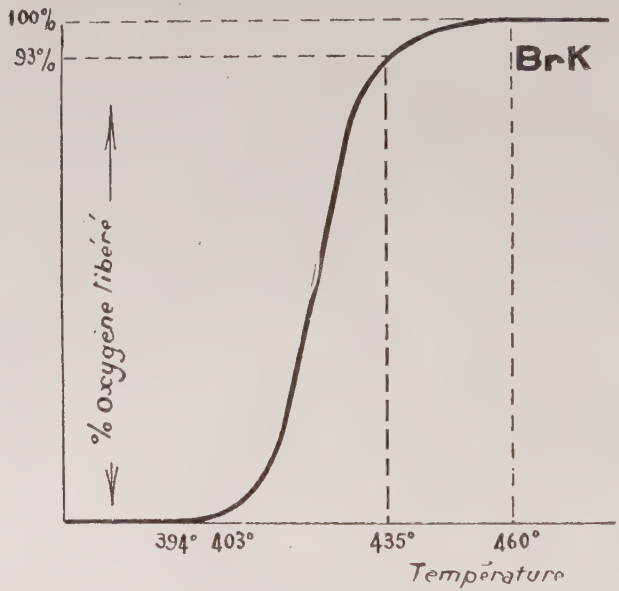

Fig. 34. — *Décomposition de bromate de potassium chauffé sous pression d'oxygène*

Le sel ne subit aucune décomposition jusqu'à 395° environ. Puis la pression croît lentement avec la température pour atteindre de 3 % de la valeur finale à 403° environ. A cette température la vitesse de décomposition devient rapide, la courbe monte jusqu'à une température de 405°, température à laquelle la décomposition devient lente, pour devenir totale au delà de 460°.

§ 2. — Bromate de Baryum

800 mg. à 1 g. de bromate de baryum anhydre ont été chauffés sous des pressions du même ordre de grandeur que le bromate de potassium à des températures variant de 280° à 310°, durant plusieurs heures. D'une part, le bromate se transforme partiellement en bromure, d'autre part une partie du brome est libéré. Le produit ainsi obtenu, traité comme nous l'avons fait pour le bromate de potassium, se décompose suivant la courbe ci-dessous :

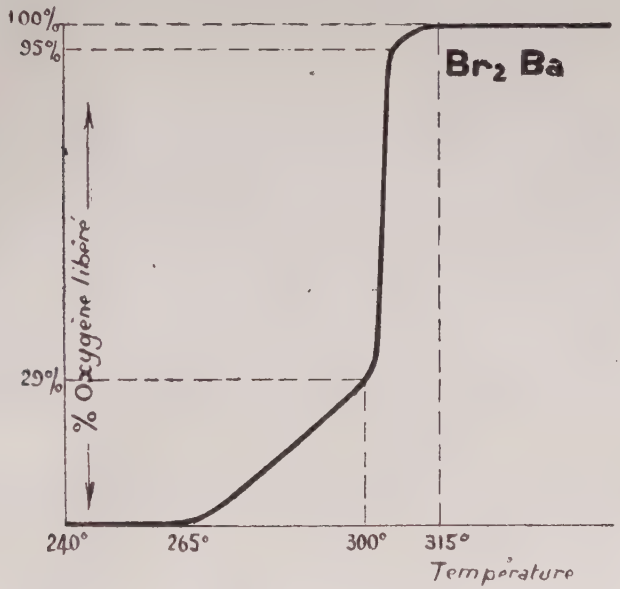

Fig. 35. — *Décomposition de bromate de baryum chauffé sous pression d'oxygène*

Une période d'induction précède un brusque départ d'oxygène.

L'opération terminée, l'analyse du résidu montre que la quantité de BaO, calculée en poids, est inférieure à 1 %.

L'examen des courbes de composition des bromates chauffés sous pression d'oxygène montre qu'aucun changement ne s'est produit dans les sels durant le chauffage sous pression. Les courbes ont la même allure que précédemment, montrant ainsi que la décomposition se fait suivant le même processus.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE DESHYDRATATION DE QUELQUES CHLORATES, PERCHLORATES ET BROMATES

Les sels que nous avons étudiés ont été obtenus sous forme cristallisée. Quelques-uns parmi eux sont très hygroscopiques; à l'air ils ne tardent pas à perdre leur forme cristallisée et à ne laisser qu'une solution.

En chauffant ces sels, ils perdent leur eau, se transforment en sels anhydres qui, à leur tour, se décomposent avec mise en liberté d'oxygène.

Comme nous le verrons au cours de ce chapitre, cet appareil permet une détermination précise de l'eau de cristallisation d'un sel, même en présence d'humidité ou d'eaux mères.

De plus, le mécanisme de la déshydrataion est mis en évidence. Nous avons ainsi pu montrer l'existence d'autres hydrates.

CHAPITRE I[er]

DESHYDRATATION DE QUELQUES CHLORATES

§ 1. — Chlorate de lithium

Le chlorate de lithium que nous avons étudié a été obtenu par double décomposition du chlorate de baryum et du sulfate de lithium. Le sel ainsi préparé est très hygroscopique.

La première courbe de déshydratation que nous avons obtenue montre que l'eau part déjà dans le vide dès la température ordinaire. Comme il est nécessaire de faire le vide préliminaire sur la substance, on peut craindre de perdre ainsi une partie de l'eau. Dans d'autres expériences le tube de chauffe contenant la substance est refroidi par le mélange neige carbonique-acétone jusqu'au moment où un bon vide est obtenu dans l'appareil. On laisse la substance revenir à la température ordinaire et on constate un léger départ d'eau entre —10° et 0°. Il s'agit d'humidité ou d'inclusions d'eaux mères. Un palier marque la fin de ce départ. Ensuite, à la

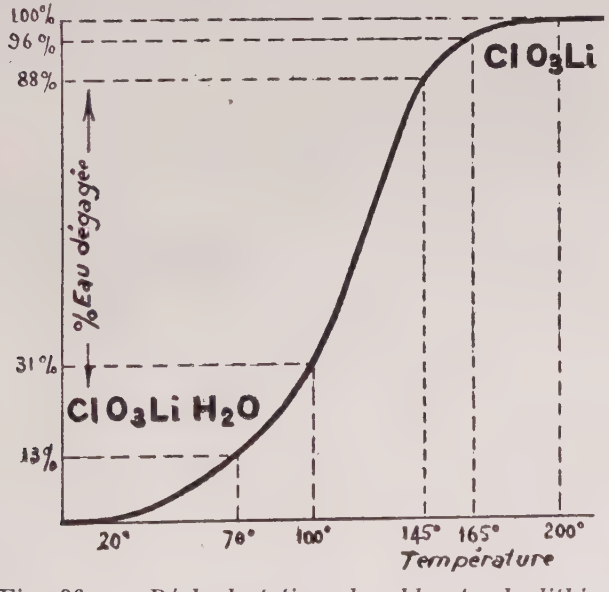

Fig. 36. — *Déshydratation du chlorate de lithium* (ClO_3Li, H_2O)

température de 20° environ, la pression monte. La vitesse de déshydratation, d'abord lente, augmente avec la température pour atteindre une limite aux environs de 100°, alors que le sel a déjà perdu 31 % de son eau. Jusqu'à 145° environ la pression à l'intérieur de l'appareil augmente suivant une droite. Le départ de l'eau devient plus lent à partir de 145° et se termine vers 200°.

Le calcul de la quantité d'eau de cristallisation, en tenant compte de l'humidité, donne la formule :

$$ClO_3Li,H_2O$$

formule récemment proposée par Berg (49). Il semblerait donc que le chlorate de lithium cristallise avec une molécule d'eau et non, comme le prétendait Potilizin (17), sous forme de l'hydrate $ClO_3Li,\frac{1}{2}H_2O$.

§ 2. — Chlorate de baryum

Le chlorate de baryum répond à la formule :

$$(ClO_3)_2Ba,H_2O.$$

Le sel ne subit aucune décomposition jusqu'à 85°. La vitesse de déshydratation croît avec la température jusqu'à 100°, où

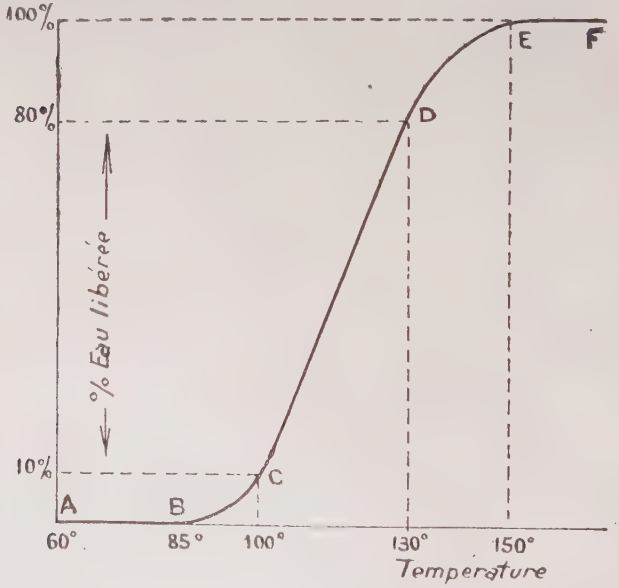

Fig. 37. — *Déshydratation du chlorate de baryum* $(ClO_3)_2Ba,H_2O$

10 % d'eau sont déjà libérés, et atteint un maximum. Jusqu'à 130° environ, l'augmentation de pression se fait suivant une branche rectiligne. A 130° le sel a perdu 80 % de son eau. Au delà de cette température, le départ de l'eau devient plus pénible et le sel est anhydre à 150°.

§ 3. — Chlorate de calcium

Le chlorate de calcium cristallise avec deux molécules d'eau.

Il ne subit aucune décomposition jusqu'à 80° environ. A partir de cette température la pression à l'intérieur de l'appareil augmente. La déshydratation se fait avec une vi-

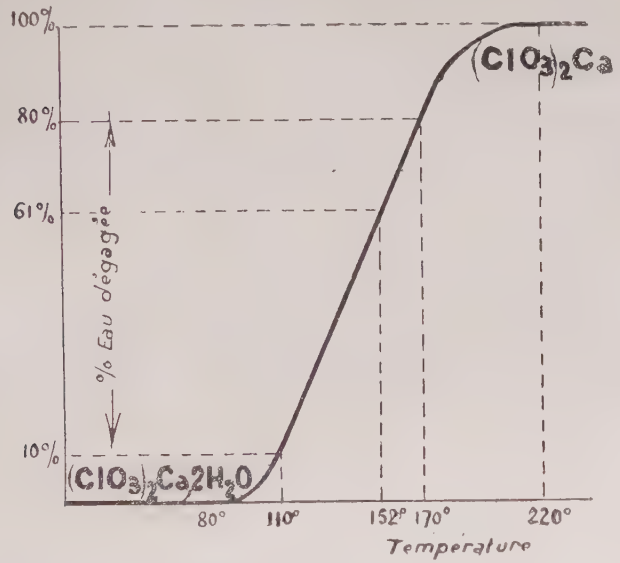

Fig. 38. — *Déshydratation du chlorate de calcium* $(ClO_3)_2Ca,2H_2O$

tesse constante entre 110° et 170°. Au delà de cette température le départ de l'eau devient plus pénible et ce n'est qu'à 220° que le sel est anhydre.

CHAPITRE II

PERCHLORATE DE LITHIUM, PERCHLORATES ALCALINOTERREUX

§ 1. — Perchlorate de Lithium

Le perchlorate de lithium, mis dans l'appareil et chauffé dans le vide, perd son eau de cristalisation puis se décompose en bromure et oxygène.

L'examen de la courbe de décomposition montre que la quantité d'eau libérée est égale à la quantité d'oxygène dégagé dans la transformation du bromate en bromure. Il semblerait donc que l'on ait affaire à un hydrate répondant à la formule :

$$LiClO_4,2H_2O.$$

Dans notre essai, la quantité de perchlorate hydraté mise en oeuvre est de 234,6 mg., la pression finale est de 11,8 mm. En considérant la formule $LiClO_4,2H_2O$, la pression créée à l'intérieur de l'appareil par 142,4 mg. de sel serait de :

$$\frac{4 \cdot 22,4 \cdot 760}{9300} = 7,3 \text{ mm.}$$

d'où 263,6 mg. donneraient une pression de :

$$\frac{7,3 \cdot 234,6}{142,4} = 12 \text{ mm.}$$

ce qui montre que la formule $LiClO_4,2H_2O$ semble exacte.

Dès la température ordinaire, la courbe monte lentement, le sel se déshydrate déjà dans le vide, ce qui fait que la pression mesurée est plus faible que la valeur théorique. A 80° environ la déshydratation devient plus rapide, elle se poursuit jusqu'à 140° d'une façon continue. A cette température la courbe présente un palier correspondant sensiblement à un hydrate répondant à la formule $3LiClO_4,2H_2O$.

Vers 165° la pression croît à nouveau. La vitesse de déshydratation, d'abord rapide, devient lente aux environs de 220°.

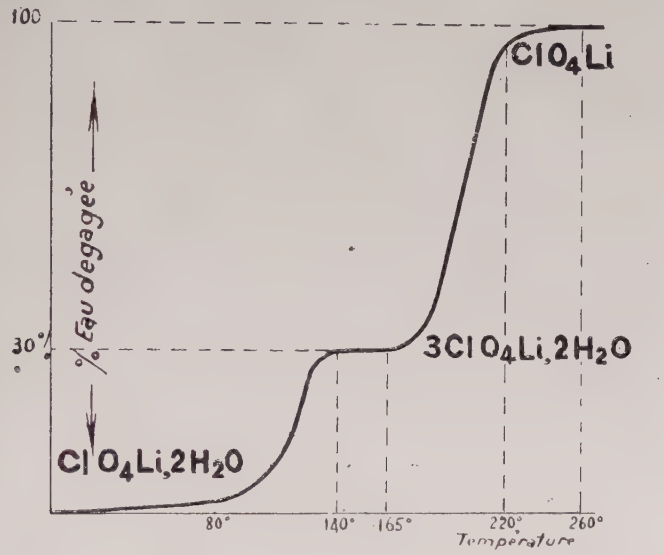

Fig. 39. — *Déshydratation du perchlorate de lithium* $ClO_4Li,2H_2O$

A partir de cette température le reste de l'eau fixée au perchlorate part lentement.

Le perchlorate de lithium semble donc donner deux hydrates de formules :

$$ClO_4Li,2H_2O;\ 3ClO_4Li,2H_2O.$$

Sérullas (50) et Potilizin (51) attribuent à ce sel la formule $ClO_4Li,3H_2O$.

§ 2. — Perchlorate de Baryum

Le perchlorate de baryum, que nous avons étudié a été préparé en traitant le carbonate par l'acide perchlorique. Le sel cristallise par refroidissement de la solution chaude en longs prismes assez hygrospopiques.

Comme l'a montré Potilizin (23), ces cristaux perdent une partie de leur eau de cristallisation dans le vide sec,

Il est donc nécessaire, pour étudier la déshydratation du perchlorate de baryum, de refroidir le tube de chauffe contenant la substance par le mélange neige carbonique-acétone, jusqu'au moment où un bon vide est obtenu dans l'appareil. Comme dans l'étude du chlorate de lithium, l'enregistrement de la variation de pression à l'intérieur de l'appareil est effectué à partir de —85° environ.

La courbe obtenue montre que le sel commence à perdre son eau vers 18°. La déshydratation se poursuit jusqu'à 140° environ, température à laquelle le perchlorate est anhydre. La pression à l'intérieur de l'appareil indique que le perchlorate de baryum cristallise avec 4 molécules d'eau et répond à la formule :

$$(ClO_4)_2Ba,4H_2O.$$

Cette formule a déjà été prposée par Marignac (52).

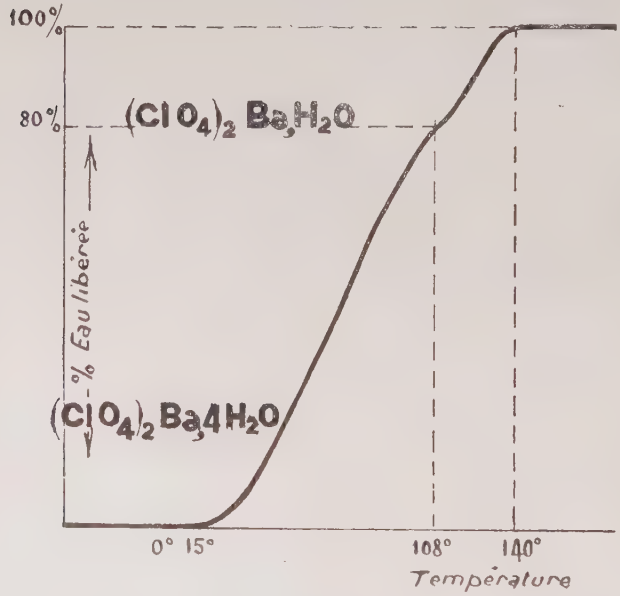

Fig. 40. — *Déshydratation du perchlorate de baryum* $(ClO_4)_2Ba,4H_2O$

La déshydratation du perchlorate de baryum se fait avec une vitesse croissante jusqu'aux environs de 40°, puis elle reste constante. Le départ de l'eau semble se faire plus

lentement au voisinage de 108°, alors que 80 % d'eau ont déjà été mis en liberté, et devenir rapide vers 120° pour se terminer à 140°.

L'allure de la courbe nous conduit à admettre la formation de perchlorate de formule :

$$(ClO_4)_2Ba,H_2O.$$

Cet hydrate a d'ailleurs djà été signalé par Potilizin (23) et Willard et Smith (53).

§ 3. — Perchlorate de Strontium

Le perchlorate de strontium est un sel très hygroscopique et au bout de peu de temps il perd à l'air sa forme cristalline.

Selon Willard et Smith (53) il existerait quatre hydrates:

$$(ClO_4)_2Sr,4H_2O;\quad (ClO_4)_2Sr,2H_2O;$$
$$3(ClO_4)_2Sr,2H_2O;\quad (ClO_4)_2Sr,H_2O.$$

Notre étude de la déshydratation du perchorate de strontium montre que le départ de l'eau se fait suivant la courbe de la figure 41.

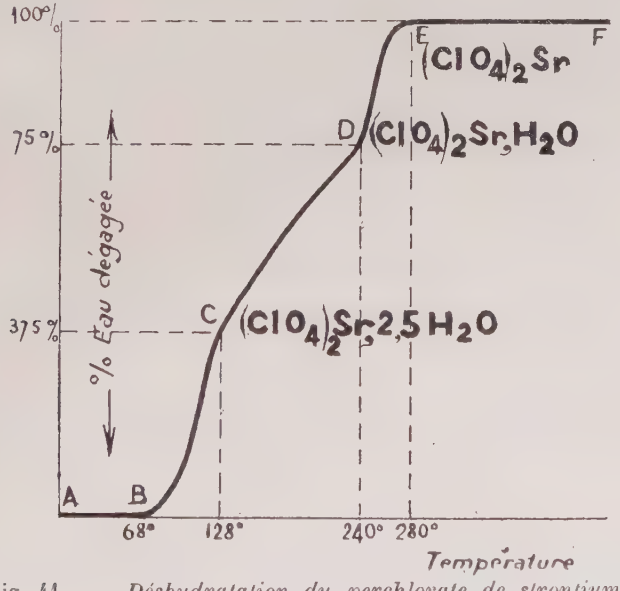

Fig. 41. — *Déshydratation du perchlorate de strontium* $(ClO_4)_2Sr,4H_2O$.

Le sel ne subit aucune décomposition jusqu'aux environs de 70°. A partir de cette température la pression à l'intérieur de l'appareil augmente suivant la courbe BC jusqu'en C où la température est de 128°. La quantité d'eau libérée pendant cette première étape de la déshydratation correspond à 1,5 mol. En C la courbe présente un changement de direction, A partir de ce point l'allure de la déshydrataion est différente. La pression augmente jusqu'à 240° suivant la branche CD jusqu'en D, où la quantité d'eau libérée correspond à 3 molécules. En D la vitesse de déshydratation devient plus grande. La pression monte suivant DE. La déshydratation continue jusqu'à 282°. Au-dessus de cette température le perchlorate de strontium est anhydre. La pression à l'intérieur de l'appareil montre que le perchlorate de strontium hydraté répond à la formule:

$$(ClO_4)_2Sr,4H_2O.$$

Il semble que l'allure de la courbe de déshydratation soit due à la formation d'autres hydrates qui perdent leur eau avec des vitesses différentes. En C il y aurait formation d'un hydrate :

$$(ClO_4)_2Sr,2,5H_2O$$

qui, après mise en liberté de 1,5 molécules d'eau, donnerait en D un hydrate correspondant à la formule :

$$(ClO_4)_2Sr,H_2O.$$

Nous sommes conduit à admettre l'existence de trois hydrates :

$$(ClO_4)_2Sr,4H_2O;$$

$$(ClO_4)_2Sr,2,5H_2O;$$

$$(ClO_4)_2Sr,H_2O.$$

Cette étude nous permet de signaler l'existence de l'hydrate :

$$(ClO_4)_2Sr,2,5H_2O.$$

Le composé $(ClO_4)_2Sr,H_2O$ entrevue par Willard et Smith est nettement mis en évidence.

§ 4. — Perchlorate de Calcium

Le perchlorate de calcium, après s'être transformé en sel anhydre, se décompose en bromure et oxygène.

La courbe ci-dessous montre que le volume d'eau dégagée est égal à ¾ du volume d'oxygène libéré dans la transformation du chlorate en chlorure.

Il semble donc que le perchlorate de calcium cristallise avec 3 molécules d'eau et correspond à la formule :

$$(ClO_4)_2Ca,3H_2O,$$

alors que Willard et Smith (53) lui attribuent la formule ;

$$(ClO_4)_2Ca,4H_2O.$$

Ces auteurs ne signalent aucun autre hydrate.

La courbe de déshydratation montre que l'hydrate perd son eau vers 80°. La déshydratation se poursuit d'une façon continue jusqu'aux environs de 150° où le départ d'eau devient très lent. Pendant cette première phase de la déshydratation 1,5 molécules d'eau ont été libérées, il semble

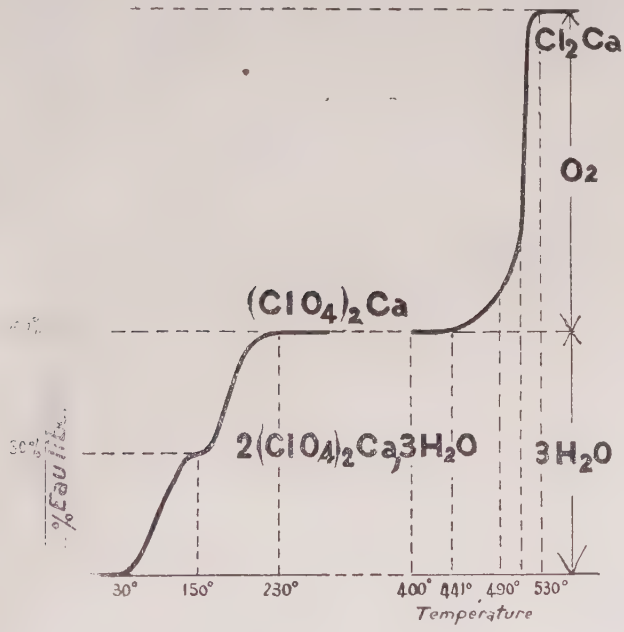

Fig. 42. — *Déshydratation du perchlorate de calcium* $(ClO_4)_2Ca,3H_2O$

alors que l'on ait un hydrate: $(ClO_4)_2,Ca,1,5H_2O$ qui perd son eau au-dessous de 150° d'une façon continue pour donner le sel anhydre à 530°.

Le perchlorate de calcium forme donc deux hydrates :

$(ClO_4)_2Ca,3H_2O$;

$2(ClO_4)_2Ca,3H_2O$.

Ces deux hydrates sont nouveaux.

Willard et Smith avaient signalé :

$(ClO_4)_2Ca,4H_2O$.

CHAPITRE III

DESHYDRATATION DES BROMATES ALCALINOTERREUX

Les bromates alcalinoterreux sont isomorphes et cristallisent tous avec une molécule d'eau.

Ces sels, comme nous avons pu le constater au cours de nos essais, ne perdent pas d'eau dans le vide sec.

Selon Rammelsberg (43), le bromate de baryum est entièrement déshydraté à 200°. Potilizin (44) remarque que l'eau de cristallisation de ce bromate part à 170° dans un courant d'air sec.

Le bromate de strontium se déshydrate à une température inférieure (45) et à 120° le sel serait anhydre.

Quant au bromate de calcium, le départ de l'eau serait total à 180° (46).

§ 1. — Bromate de baryum

$(BrO_3)_2Ba,H_2O$

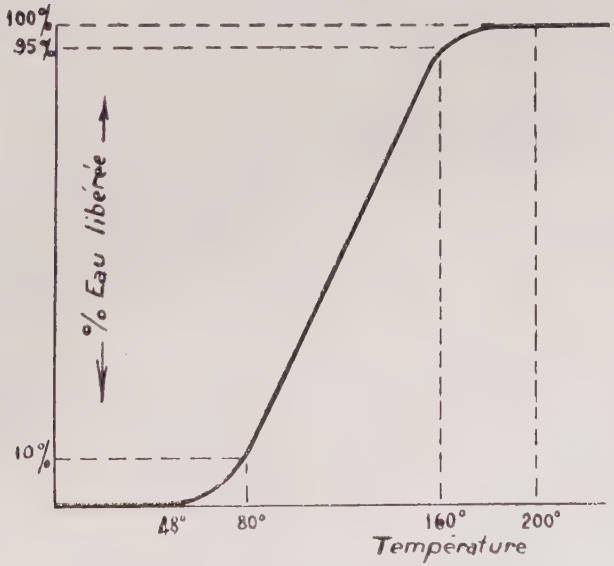

Fig. 43. — *Déshydratation du bromate de baryum* $(BrO_3)_2Ba,H_2O$)

La courbe de déshydratation montre que le bromate de baryum commence à perdre son eau de cristallisation aux environs de 48°. Le départ de l'eau est d'abord lent jusqu'à 75°; puis la déshydratation devient plus rapide et se poursuit avec une vitesse sensiblement constante jusqu'à 160° environ. A cette température, 95 % de l'eau ont déjà été mis en liberté. La déshydratation se fait alors plus difficilement et le sel a totalement perdu son eau à 205°.

§ 2. — Bromate de strontium

$(BrO_3)_2Sr,H_2O$

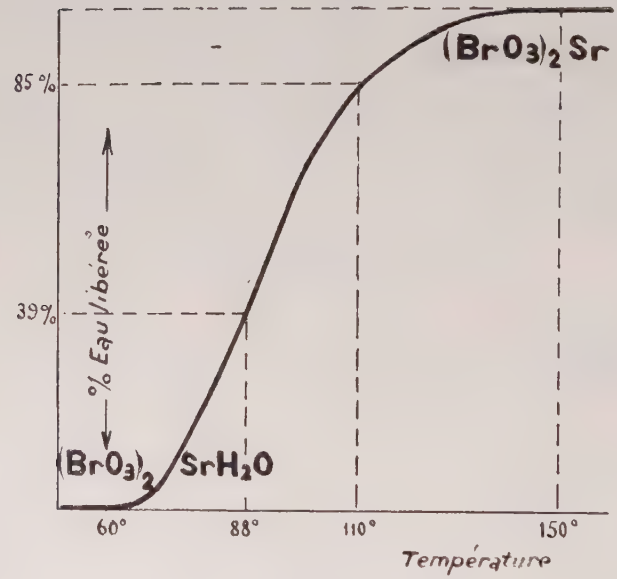

Fig. 44. — *Déshydratation du bromate de Strontium* $(BrO_3)_2Sr,H_2O$

La déshydratation du bromate de strontium commence à 60° environ. Elle est assez rapide jusqu'au voisinage de 110°. A 88° la perte d'eau est de 39 %; de 85 % à 110°. A partir de cette température la déshydratation se poursuit avec une vitesse décroissante jusqu'à 150° où le sel est anhydre.

La courbe montre que la période de l'induction est faible. Dès le début la déshydratation est rapide.

§ 3. — Bromate de calcium

$(BrO_3)_2Ca,H_2O$

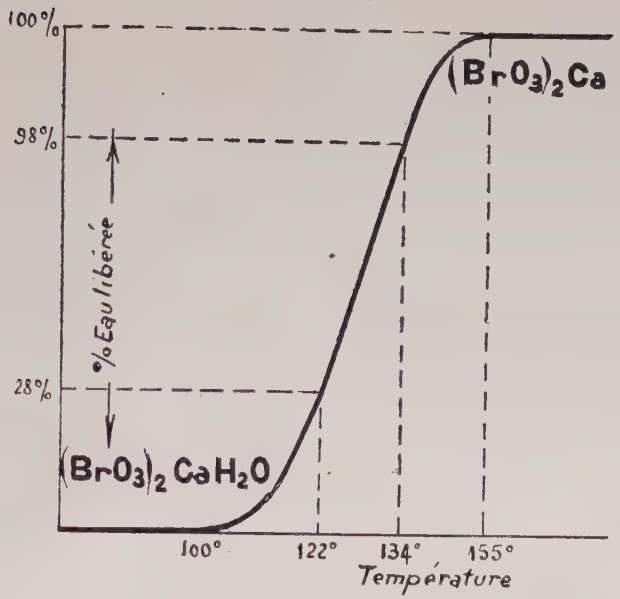

Fig. 45. — *Déshydratation du bromate de calcium* $(BrO_3)_2Ca,H_2O$

La déshydratation du bromate de calcium se traduit par la courbe ci-dessus. A 100° environ le sel commence à perdre son eau. D'abord lente au voisinage de 100°, la déshydratation se fait avec une vitesse de plus en plus grande jusqu'à 122°. Au delà de cette température et jusqu'à 138° environ, la pression croît d'une façon linéaire. A partir de 138° le départ d'eau ralentit peu à peu et il est terminé à 155°.

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail nous avons pu mettre en évidence les faits suivants :

1° Etudiée dans le vide et à température croissante, la décomposition des chlorates alcalins montre un dégagement d'oxygène parfaitement continu. L'étude attentive du phénomène indique que le simple examen des courbes de décomposition ne peut pas nous renseigner sur la formation intermédiaire de perchlorate.

2° Sous pression, le dégagement d'oxygène produit dans la décomposition du chlorate de potassium peut marquer un temps d'arrêt au voisinage de 510°. C'est dans ces conditions seulement que la formation intermédiaire de perchlorate de potassium est mise en évidence sur les courbes de décomposition.

3° Le dégagement d'oxygène, produit par la décomposition pyrogénée des chlorates de strontium et de calcium dans le vide, est continu et ne permet aucune conclusion quant au perchlorate. Par contre dans le cas du chlorate de baryum, le dégagement d'oxygène montre la formation intermédiaire du perchlorate.

4° Le chauffage dans le vide des perchlorates alcalins et alcalinoterreux donne lieu à un dégagement d'oxygène bien continu.

5° Il semble résulter de nos essais que la décomposition pyrogénée des chlorates de potassium et de baryum peut s'écrire:

$$2ClO_3K = ClO_4K + ClK + O_2$$

$$ClO_4K = ClK + 2O_2$$

et de même

$$2(ClO_3)_2Ba = (ClO_4)_2Ba + Cl_2Ba + 2O_2$$

$$(ClO_4)_2Ba = Cl_2Ba + 4O_2$$

Ces deux processus de décomposition sont bien identiques.

6° Sous l'action de la chaleur les bromates alcalins se transforment en bromures avec mise en liberté d'oxygène. Le dégagement gazeux est continu et l'examen attentif de la

réaction nous conduit à admettre la transformation directe du bromate en bromure.

7° Les courbes de décomposition des bromates de baryum et de strontium présentent une période d'induction où le dégagement d'oxygène est lent et régulier. Le dégagement gazeux devient ensuite plus rapide. L'analyse ne montre la présence de perbromate en aucun moment de la décomposition.

Le bromate de calcium donne une courbe de décomposition bien plus régulière.

8° Le bromate d'argent chauffé dans le vide explose à la température de 260° ($\pm$3°). La réaction mène directement au bromure.

9° En chauffant sous pression d'oxygène les bromates de baryum et de potassium, nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de perbromates.

10° La majeur partie des sels que nous avons étudiés cristallisent avec un certain nombre de molécules d'eau. Il était tout naturel d'étudier la déshydratation.

Au cours de cette étude nous avons pu mettre en évidence les hydrates nouveaux suivants :

$ClO_4Li,2H_2O$; $3ClO_4Li,2H_2O$;

$(ClO_4)_2Sr,2,5H_2O$;

$(ClO_4)_2Ca,3H_2O$; $2(ClO_4)_2Ca,3H_2O$;

Nous avons aussi confirmé l'existence, jusqu'à présent mal définie, des hydrates suivants :

ClO_3Li,H_2O;

$(ClO_4)_2Ba,4H_2O$;

$(ClO_4)_2Sr,H_2O$.

11° Nous avons mis au point une méthode d'enregistrement qui permet l'étude de décompositions sous des pressions variant de 0 à 760 mm.

Nous ne voulons pas contester l'existence possible des perbromates, mais nous sommes conduit à admettre que cette catégorie de composés ne prend pas naissance au cours du chauffage des bromates dans le vide aussi bien que sous pression d'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Hackspill et Stempfel:* C.-R., XVIIIe Congrès Chim. Ind.; p. 147; 1928.

(2) *Jolibois:* C.-R.; t. 172, p. 809; 1921.

(3) *Stempfel:* Thèse Strasbourg; U. 57, p. 18; 1929.

(4) *Winterer et Andrès:* Bul. Soc. Chim. — *Andrès:* Thèse Strasbourg; U. 85, p. 58; 1931.

(5) *Berthollet:* Mém. Ac. Turin; 3, p. 394; 1787.

(6) *Sérullas:* Ann. Chim. Phys.; (2), 46, p. 325; 1831.

(7) *Liebig:* Berzelius Lehrbuch der Chemie; 3e éd., t. 2: p. 76, 1833.

(8) *Millon:* Ann. Chim. Phys.; (3), 7, p. 335, 1838.

(9) *Marignac:* Bibl. Un.; (2), 45, p. 346, 1843.

(10) *Stas:* Oeuvres complètes; 1, p. 402.

(11) *Teed:* Chem. N.; 52, p. 248; 1885.
Teed: Chem. N.; 53, p. 56; 1886.

(12) *Frankland et Dingwald:* J. Chem. Soc.; 51, p. 274; 1887.

(13) *Scobai:* Z. Phys. Chem.; 44, p. 346; 1903.

(14) *Blau et Weingang:* Z. Elek. Chem.; 27, p. 1, 1921.

(15) *Otto et Fry:* J. Am. Soc.; 46, p. 269; 1924.

(16) *Schoessing:* C.-R.; 73, p. 1272; 1871.

(17) *Potilizin:* J. Soc. phys. chim. Russe; 20, p. 541; 1890.

(18) *Stadion:* Gilb. Ann.; 52, p. 213; 1816.

(19) *Richards et Willard:* Z. an. Chem.; (6), p. 235; 1910.

(20) *Mathers et Aldred:* Trans. Am. electrochem. Soc.; 42, p. 285; 1922.

(21) *Hoffmann,* Quoos et Scheider: Ber.; 47, p. 1903; 1914.

(22) *Vauquelin:* Schw. J.; 14, p. 111; 1815.

(23) *Potilizin:* J. Soc. phys. chim. Russe; 18, p. 339; 1887.

(24) *Potilizin:* J. Soc. phys. chim. Russe; 19; p. 451; 1889.

(25) *Wächter:* J. prakt. Chem.; 30, p. 323; 1843.

(26) *Sodeau:* J. chem. Soc.; 79, p. 247; 1900.

(27) *Kammerer:* J. prakt. Chem.; (1), 90, p. 190; 1863.

(28) *Muir:* J. Chem. Soc.; 27, p. 324; 1874.

(29) *Muir:* J. Chem. Soc.; 30, p. 469; 1876.

(30) *Mac Ivor:* Chem. N.; 33, p. 35; 1876.

(31) *Wolfram.* Lieb. Ann.; 198, p. 95; 1879.

(32) *Cook:* J. Chem. Soc.; 65, p. 811; 1894.
(33) *Michael et Conn:* Am. Chem. J.; 25, j. 89; 1901.
(34) *Muller et Friedberger:* Ber.; 35, p. 2652; 1902.
(35) *Robertson:* Ber.; 106, p. 50; 1912.
(36) *Cook:* J. Chem. Soc.; 65, p. 811; 1894.
(37) *Balard:*
(38) *Stas:*
(39) *Fritzsche:* J. prakt. Chem.; 24, p. 285.
(40) *Potilizin:* J. Soc. phys. Chim. Russe; 27, p. 271; 1895.
(41) *Buell et Crosky:* J. Am. Chem. Soc.; 42, p. 1786; 1921.
(42) *Carnelley et William:* J. chem. Soc.; 35, p. 121; 1880.
(43) *Rammelsberg:* Pogg. Ann.; 52, p. 81; 1841.
(44) *Potilizin:* J. Soc. phys. chim. Russe; 18, p. 339; 1887.
(45) *Potilizin:* J. Soc. phys. chim. Russe; 20, p. 454, 1890.
(46) *Rammelsberg:* Pogg. Ann.; 52, p. 98; 1841.
(47) *Potilizin:*
(48) *Rudorf et Lond:* Z. anorg. Ch.; 27, p. 58; 1901.
(49) *Berg:* Z. anorg. Chem.; 166, p. 231; 1927.
Berg: Z. anorg. Chem.; 181, p. 131; 1929.
(50) *Sérullas:* Ann. Chim. Phys.; (2), 46, p. 297; 1831.
(51) *Potilizin:* J. Soc. phys. chim. Russe; 20, (1), p. 541; 1890.
(52) *Marignac:* Jber.; p. 342; 1855.
(53) *Willard et Smith:* J. Am. Soc.; 45, p. 286; 1923.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'AFFINITÉ CHIMIQUE
dans la formation des Hydrates des Sels

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 17 juin 1931
Le Doyen,
E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 19 juin 1931
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
J. DUQUESNE.